

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

29.11.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 9 月 3 0 日
Date of Application:

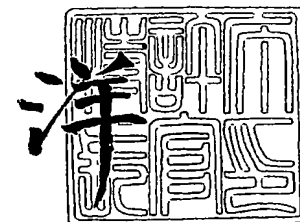
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 2 8 7 9 1 2
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 4 - 2 8 7 9 1 2]

出 願 人 河 村 能 人
Applicant(s):

2 0 0 5 年 1 月 1 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 KP3741
【特記事項】 特許法第 3 0 条第 1 項の規定の適用を受けようとする特許出願
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C22C 23/04
C22C 23/06

【発明者】
【住所又は居所】 熊本県熊本市新南部 2 丁目 7 番 A - 3 0 2
【氏名】 河村 能人

【発明者】
【住所又は居所】 熊本県熊本市黒髪 2 - 3 9 - 1 熊本大学大学院内
【氏名】 山崎 倫昭

【特許出願人】
【識別番号】 502396281
【氏名又は名称】 河村 能人

【代理人】
【識別番号】 100110858
【弁理士】
【氏名又は名称】 柳瀬 睦肇

【選任した代理人】
【識別番号】 100100413
【弁理士】
【氏名又は名称】 渡部 温

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2003-395905
【出願日】 平成15年11月26日

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 085672
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0408081

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

h c p 構造マグネシウム相及び長周期積層構造相を有する結晶組織を備えたマグネシウム合金からなり、

前記長周期積層構造相の少なくとも一部が湾曲又は屈曲していることを特徴とする高強度高靱性金属。

【請求項 2】

マグネシウム合金に塑性加工を行った後の塑性加工物は、h c p 構造マグネシウム相及び長周期積層構造相を有する結晶組織を備え、前記長周期積層構造相の少なくとも一部が湾曲又は屈曲していることを特徴とする高強度高靱性金属。

【請求項 3】

請求項 2 において、前記塑性加工前のマグネシウム合金は、湾曲又は屈曲のない長周期積層構造の結晶組織を有することを特徴とする高強度高靱性金属。

【請求項 4】

請求項 1 又は 2 において、前記長周期積層構造相の湾曲又は屈曲している領域がランダム粒界を含むことを特徴とする高強度高靱性金属。

【請求項 5】

請求項 1、2 及び 4 のいずれか一項において、前記 h c p 構造マグネシウム相の転位密度に比べて前記長周期積層構造相の転位密度が少なくとも 1 桁小さいことを特徴とする高強度高靱性金属。

【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 のいずれか一項において、前記マグネシウム合金は、Z n を a 原子%含有し、Y を b 原子%含有し、残部が M g から成り、a と b は下記式 (1) ~ (3) を満たすことを特徴とする高強度高靱性金属。

$$(1) \quad 0.5 \leq a \leq 5.0$$

$$(2) \quad 1.0 \leq b \leq 5.0$$

$$(3) \quad 0.5a \leq b$$

【請求項 7】

請求項 1 乃至 5 のいずれか一項において、前記マグネシウム合金は、Z n を a 原子%含有し、D y、H o 及び E r からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素を合計で b 原子%含有し、残部が M g から成り、a と b は下記式 (1) ~ (3) を満たすことを特徴とする高強度高靱性金属。

$$(1) \quad 0.2 \leq a \leq 5.0$$

$$(2) \quad 0.2 \leq b \leq 5.0$$

$$(3) \quad 0.5a - 0.5 \leq b$$

【請求項 8】

請求項 1 乃至 5 のいずれか一項において、前記マグネシウム合金は、Z n を a 原子%含有し、D y、H o 及び E r からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素を合計で b 原子%含有し、残部が M g から成り、a と b は下記式 (1) ~ (3) を満たすことを特徴とする高強度高靱性金属。

$$(1) \quad 0.2 \leq a \leq 3.0$$

$$(2) \quad 0.2 \leq b \leq 5.0$$

$$(3) \quad 2a - 3 \leq b$$

【請求項 9】

請求項 7 又は 8 において、前記マグネシウム合金に Y および／または G d を合計で y 原子%含有し、y は下記式 (4) 及び (5) を満たすことを特徴とする高強度高靱性金属。

$$(4) \quad 0 \leq y \leq 4.8$$

$$(5) \quad 0.2 \leq b + y \leq 5.0$$

【請求項 10】

請求項 6 乃至 9 のいずれか一項において、前記マグネシウム合金に Y b、T b、S m 及

びNdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、cは下記式(4)及び(5)を満たすことを特徴とする高強度高靱性金属。

$$(4) \ 0 \leq c \leq 3.0$$

$$(5) \ 0.2 \leq b + c \leq 6.0$$

【請求項11】

請求項6乃至9のいずれか一項において、前記マグネシウム合金にLa、Ce、Pr、Eu、Mm及びGdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、cは下記式(4)及び(5)を満たすことを特徴とする高強度高靱性金属。

$$(4) \ 0 \leq c \leq 2.0$$

$$(5) \ 0.2 \leq b + c \leq 6.0$$

【請求項12】

請求項6乃至9のいずれか一項において、前記マグネシウム合金にYb、Tb、Sm及びNdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、La、Ce、Pr、Eu、Mm及びGdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でd原子%含有し、c及びdは下記式(4)～(6)を満たすことを特徴とする高強度高靱性金属。

$$(4) \ 0 \leq c \leq 3.0$$

$$(5) \ 0 \leq d \leq 2.0$$

$$(6) \ 0.2 \leq b + c + d \leq 6.0$$

【請求項13】

請求項1乃至5のいずれか一項において、前記マグネシウム合金は、Znをa原子%含有し、Yをb原子%含有し、残部がMgから成り、aとbは下記式(1)～(3)を満たすことを特徴とする高強度高靱性金属。

$$(1) \ 0.25 \leq a \leq 5.0$$

$$(2) \ 0.5 \leq b \leq 5.0$$

$$(3) \ 0.5a \leq b$$

【請求項14】

請求項1乃至5のいずれか一項において、前記マグネシウム合金は、Znをa原子%含有し、Dy、Ho及びErからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でb原子%含有し、残部がMgから成り、aとbは下記式(1)～(3)を満たすことを特徴とする高強度高靱性金属。

$$(1) \ 0.1 \leq a \leq 5.0$$

$$(2) \ 0.1 \leq b \leq 5.0$$

$$(3) \ 0.5a - 0.5 \leq b$$

【請求項15】

請求項1乃至5のいずれか一項において、前記マグネシウム合金は、Znをa原子%含有し、Dy、Ho及びErからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でb原子%含有し、残部がMgから成り、aとbは下記式(1)～(3)を満たすことを特徴とする高強度高靱性金属。

$$(1) \ 0.1 \leq a \leq 3.0$$

$$(2) \ 0.1 \leq b \leq 5.0$$

$$(3) \ 2a - 3 \leq b$$

【請求項16】

請求項14又は15において、前記マグネシウム合金にYおよび/またはGdを合計でy原子%含有し、yは下記式(4)及び(5)を満たすことを特徴とする高強度高靱性金属。

$$(4) \ 0 \leq y \leq 4.9$$

$$(5) \ 0.1 \leq b + y \leq 5.0$$

【請求項17】

請求項13乃至16のいずれか一項において、前記マグネシウム合金にYb、Tb、S

m及びNdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、cは下記式(4)及び(5)を満たすことを特徴とする高強度高靱性金属。

$$(4) \ 0 \leq c \leq 3.0$$

$$(5) \ 0.1 \leq b + c \leq 6.0$$

【請求項18】

請求項13乃至16のいずれか一項において、前記マグネシウム合金にLa、Ce、Pr、Eu、Mm及びGdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、cは下記式(4)及び(5)を満たすことを特徴とする高強度高靱性金属。

$$(4) \ 0 \leq c \leq 2.0$$

$$(5) \ 0.1 \leq b + c \leq 6.0$$

【請求項19】

請求項13乃至16のいずれか一項において、前記マグネシウム合金にYb、Tb、Sm及びNdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、La、Ce、Pr、Eu、Mm及びGdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でd原子%含有し、c及びdは下記式(4)～(6)を満たすことを特徴とする高強度高靱性金属。

$$(4) \ 0 \leq c \leq 3.0$$

$$(5) \ 0 \leq d \leq 2.0$$

$$(6) \ 0.1 \leq b + c + d \leq 6.0$$

【請求項20】

請求項1乃至5のいずれか一項において、前記マグネシウム合金は、Znをa原子%含有し、Gdをb原子%含有し、残部がMgから成り、aとbは下記式(1)～(3)を満たすことを特徴とする高強度高靱性金属。

$$(1) \ 0.2 \leq a \leq 5.0$$

$$(2) \ 0.5 \leq b \leq 5.0$$

$$(3) \ 0.5a - 0.5 \leq b$$

【請求項21】

請求項1乃至5のいずれか一項において、前記マグネシウム合金は、Znをa原子%含有し、Gdをb原子%含有し、残部がMgから成り、aとbは下記式(1)～(3)を満たすことを特徴とする高強度高靱性金属。

$$(1) \ 0.2 \leq a \leq 3.0$$

$$(2) \ 0.5 \leq b \leq 5.0$$

$$(3) \ 2a - 3 \leq b$$

【請求項22】

請求項20又は21において、前記マグネシウム合金にYb、Tb、Sm及びNdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、cは下記式(4)及び(5)を満たすことを特徴とする高強度高靱性金属。

$$(4) \ 0 \leq c \leq 3.0$$

$$(5) \ 0.5 \leq b + c \leq 6.0$$

【請求項23】

請求項20又は21において、前記マグネシウム合金にLa、Ce、Pr、Eu及びMmからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、cは下記式(4)及び(5)を満たすことを特徴とする高強度高靱性金属。

$$(4) \ 0 \leq c \leq 2.0$$

$$(5) \ 0.5 \leq b + c \leq 6.0$$

【請求項24】

請求項20又は21において、前記マグネシウム合金にYb、Tb、Sm及びNdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、La、Ce、Pr、Eu及びMmからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でd原子%含有し、c及びdは下記式(4)～(6)を満たすことを特徴とする高強度高靱性金属。

- (4) $0 \leq c \leq 3.0$
- (5) $0 \leq d \leq 2.0$
- (6) $0.5 \leq b + c + d \leq 6.0$

【請求項 25】

請求項 1 乃至 5 のいずれか一項において、前記マグネシウム合金は、Zn を a 原子% 含有し、Gd を b 原子% 含有し、残部が Mg から成り、a と b は下記式 (1) ~ (3) を満たすことを特徴とする高強度高靱性金属。

- (1) $0.1 \leq a \leq 5.0$
- (2) $0.25 \leq b \leq 5.0$
- (3) $0.5a - 0.5 \leq b$

【請求項 26】

請求項 1 乃至 5 のいずれか一項において、前記マグネシウム合金は、Zn を a 原子% 含有し、Gd を b 原子% 含有し、残部が Mg から成り、a と b は下記式 (1) ~ (3) を満たすことを特徴とする高強度高靱性金属。

- (1) $0.1 \leq a \leq 3.0$
- (2) $0.25 \leq b \leq 5.0$
- (3) $2a - 3 \leq b$

【請求項 27】

請求項 25 又は 26 において、前記マグネシウム合金に Yb、Tb、Sm 及び Nd からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素を合計で c 原子% 含有し、c は下記式 (4) 及び (5) を満たすことを特徴とする高強度高靱性金属。

- (4) $0 \leq c \leq 3.0$
- (5) $0.25 \leq b + c \leq 6.0$

【請求項 28】

請求項 25 又は 26 において、前記マグネシウム合金に La、Ce、Pr、Eu 及び Mm からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素を合計で c 原子% 含有し、c は下記式 (4) 及び (5) を満たすことを特徴とする高強度高靱性金属。

- (4) $0 \leq c \leq 2.0$
- (5) $0.25 \leq b + c \leq 6.0$

【請求項 29】

請求項 25 又は 26 において、前記マグネシウム合金に Yb、Tb、Sm 及び Nd からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素を合計で c 原子% 含有し、La、Ce、Pr、Eu 及び Mm からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素を合計で d 原子% 含有し、c 及び d は下記式 (4) ~ (6) を満たすことを特徴とする高強度高靱性金属。

- (4) $0 \leq c \leq 3.0$
- (5) $0 \leq d \leq 2.0$
- (6) $0.25 \leq b + c + d \leq 6.0$

【請求項 30】

請求項 20 乃至 29 のいずれか一項において、前記マグネシウム合金に Dy、Ho 及び Er からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素を合計で 0 原子% 超 1.5 原子% 以下含有する高強度高靱性金属。

【請求項 31】

請求項 20 乃至 29 のいずれか一項において、前記マグネシウム合金に Y を合計で 0 原子% 超 1.0 原子% 以下含有する高強度高靱性金属。

【請求項 32】

請求項 6 乃至 31 のいずれか一項において、前記マグネシウム合金に Al、Th、Ca、Si、Mn、Zr、Ti、Hf、Nb、Ag、Sr、Sc、B 及び C からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素を合計で 0 原子% 超 2.5 原子% 以下含有する高強度高靱性金属。

【請求項 33】

請求項 6 乃至 32 のいずれか一項において、前記マグネシウム合金は Mg と希土類元素の化合物、Mg と Zn の化合物、Zn と希土類元素の化合物及び Mg と Zn と希土類元素の化合物からなる析出物群から選択される少なくとも 1 種類の析出物を有していることを特徴とする高強度高靱性金属。

【請求項 34】

請求項 6 乃至 33 のいずれか一項において、前記マグネシウム合金の結晶粒径が 100 nm 以上 100 μ m 以下であることを特徴とする高強度高靱性金属。

【請求項 35】

hcp 構造マグネシウム相及び長周期積層構造相を有する結晶組織を備えたマグネシウム合金を準備する工程と、

前記マグネシウム合金に塑性加工を行うことにより、前記長周期積層構造相の少なくとも一部を湾曲又は屈曲させた塑性加工物を作る工程と、
を具備することを特徴とする高強度高靱性金属の製造方法。

【請求項 36】

請求項 35 において、前記マグネシウム合金を準備する工程は、Zn を a 原子% 含有し、Y を b 原子% 含有し、残部が Mg から成り、a と b は下記式 (1) ~ (3) を満たすマグネシウム合金鑄造物を作る工程であることを特徴とする高強度高靱性金属の製造方法。

$$(1) \quad 0.5 \leq a \leq 5.0$$

$$(2) \quad 1.0 \leq b \leq 5.0$$

$$(3) \quad 0.5a \leq b$$

【請求項 37】

請求項 35 において、前記マグネシウム合金を準備する工程は、Zn を a 原子% 含有し、Dy、Ho 及び Er からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素を合計で b 原子% 含有し、残部が Mg から成り、a と b は下記式 (1) ~ (3) を満たすマグネシウム合金鑄造物を作る工程であることを特徴とする高強度高靱性金属の製造方法。

$$(1) \quad 0.2 \leq a \leq 5.0$$

$$(2) \quad 0.2 \leq b \leq 5.0$$

$$(3) \quad 0.5a - 0.5 \leq b$$

【請求項 38】

請求項 35 において、前記マグネシウム合金を準備する工程は、Zn を a 原子% 含有し、Dy、Ho 及び Er からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素を合計で b 原子% 含有し、残部が Mg から成り、a と b は下記式 (1) ~ (3) を満たすマグネシウム合金鑄造物を作る工程であることを特徴とする高強度高靱性金属の製造方法。

$$(1) \quad 0.2 \leq a \leq 3.0$$

$$(2) \quad 0.2 \leq b \leq 5.0$$

$$(3) \quad 2a - 3 \leq b$$

【請求項 39】

hcp 構造マグネシウム相及び長周期積層構造相を有する結晶組織を備えたマグネシウム合金を準備する工程と、

前記マグネシウム合金を切削することによってチップ形状の切削物を作る工程と、

前記切削物に塑性加工による硬化を行うことにより、前記長周期積層構造相の少なくとも一部を湾曲又は屈曲させた塑性加工物を作る工程と、
を具備することを特徴とする高強度高靱性金属の製造方法。

【請求項 40】

請求項 39 において、前記マグネシウム合金を準備する工程は、Zn を a 原子% 含有し、Y を b 原子% 含有し、残部が Mg から成り、a と b は下記式 (1) ~ (3) を満たすマグネシウム合金鑄造物を作る工程であることを特徴とする高強度高靱性金属の製造方法。

$$(1) \quad 0.25 \leq a \leq 5.0$$

$$(2) \quad 0.5 \leq b \leq 5.0$$

$$(3) \quad 0.5a \leq b$$

【請求項 4 1】

請求項 3 9 において、前記マグネシウム合金を準備する工程は、Zn を a 原子% 含有し、Dy、Ho 及び Er からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素を合計で b 原子% 含有し、残部が Mg から成り、a と b は下記式 (1) ~ (3) を満たすマグネシウム合金製造物を作る工程であることを特徴とする高強度高靱性金属の製造方法。

- (1) $0.1 \leq a \leq 5.0$
- (2) $0.1 \leq b \leq 5.0$
- (3) $0.5a - 0.5 \leq b$

【請求項 4 2】

請求項 3 9 において、前記マグネシウム合金を準備する工程は、Zn を a 原子% 含有し、Dy、Ho 及び Er からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素を合計で b 原子% 含有し、残部が Mg から成り、a と b は下記式 (1) ~ (3) を満たすマグネシウム合金製造物を作る工程であることを特徴とする高強度高靱性金属の製造方法。

- (1) $0.1 \leq a \leq 3.0$
- (2) $0.1 \leq b \leq 5.0$
- (3) $2a - 3 \leq b$

【請求項 4 3】

請求項 3 5 において、前記マグネシウム合金を準備する工程は、Zn を a 原子% 含有し、Gd を b 原子% 含有し、残部が Mg から成り、a と b は下記式 (1) ~ (3) を満たすマグネシウム合金製造物を作る工程であり、

前記マグネシウム合金製造物を作る工程と前記塑性加工物を作る工程との間に、前記マグネシウム合金に熱処理を施す工程をさらに具備することを特徴とする高強度高靱性金属の製造方法。

- (1) $0.2 \leq a \leq 5.0$
- (2) $0.5 \leq b \leq 5.0$
- (3) $0.5a - 0.5 \leq b$

【請求項 4 4】

請求項 3 5 において、前記マグネシウム合金を準備する工程は、Zn を a 原子% 含有し、Gd を b 原子% 含有し、残部が Mg から成り、a と b は下記式 (1) ~ (3) を満たすマグネシウム合金製造物を作る工程であり、

前記マグネシウム合金製造物を作る工程と前記塑性加工物を作る工程との間に、前記マグネシウム合金に熱処理を施す工程をさらに具備することを特徴とする高強度高靱性金属の製造方法。

- (1) $0.2 \leq a \leq 3.0$
- (2) $0.5 \leq b \leq 5.0$
- (3) $2a - 3 \leq b$

【請求項 4 5】

請求項 3 9 において、前記マグネシウム合金を準備する工程は、Zn を a 原子% 含有し、Gd を b 原子% 含有し、残部が Mg から成り、a と b は下記式 (1) ~ (3) を満たすマグネシウム合金製造物を作る工程であり、

前記マグネシウム合金製造物を作る工程と前記チップ形状の切削物を作る工程との間又は前記チップ形状の切削物を作る工程と前記塑性加工物を作る工程との間に、前記マグネシウム合金に熱処理を施す工程をさらに具備することを特徴とする高強度高靱性金属の製造方法。

- (1) $0.1 \leq a \leq 5.0$
- (2) $0.25 \leq b \leq 5.0$
- (3) $0.5a - 0.5 \leq b$

【請求項 4 6】

請求項 3 9 において、前記マグネシウム合金を準備する工程は、Zn を a 原子% 含有し、Gd を b 原子% 含有し、残部が Mg から成り、a と b は下記式 (1) ~ (3) を満たす

マグネシウム合金鑄造物を作る工程であり、

前記マグネシウム合金鑄造物を作る工程と前記チップ形状の切削物を作る工程との間又は前記チップ形状の切削物を作る工程と前記塑性加工物を作る工程との間に、前記マグネシウム合金に熱処理を施す工程をさらに具備することを特徴とする高強度高靱性金属の製造方法。

- (1) $0.1 \leq a \leq 3.0$
- (2) $0.25 \leq b \leq 5.0$
- (3) $2a - 3 \leq b$

【請求項 47】

請求項 36 乃至 38、40 乃至 46 のいずれか一項において、前記マグネシウム合金を準備する工程は、Yb、Tb、Sm 及び Nd からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素を合計で c 原子%含有し、c は下記式 (4) 及び (5) を満たすマグネシウム合金鑄造物を作る工程であることを特徴とする高強度高靱性金属の製造方法。

- (4) $0 \leq c \leq 3.0$
- (5) $0.1 \leq b + c \leq 6.0$

【請求項 48】

請求項 36 乃至 38、40 乃至 42 のいずれか一項において、前記マグネシウム合金を準備する工程は、La、Ce、Pr、Eu、Mm 及び Gd からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素を合計で c 原子%含有し、c は下記式 (4) 及び (5) を満たすマグネシウム合金鑄造物を作る工程であることを特徴とする高強度高靱性金属の製造方法。

- (4) $0 \leq c \leq 2.0$
- (5) $0.1 \leq b + c \leq 6.0$

【請求項 49】

請求項 43 乃至 46 のいずれか一項において、前記マグネシウム合金を準備する工程は、La、Ce、Pr、Eu 及び Mm からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素を合計で c 原子%含有し、c は下記式 (4) 及び (5) を満たすマグネシウム合金鑄造物を作る工程であることを特徴とする高強度高靱性金属の製造方法。

- (4) $0 \leq c \leq 2.0$
- (5) $0.1 \leq b + c \leq 6.0$

【請求項 50】

請求項 36 乃至 38、40 乃至 42 のいずれか一項において、前記マグネシウム合金を準備する工程は、Yb、Tb、Sm 及び Nd からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素を合計で c 原子%含有し、La、Ce、Pr、Eu、Mm 及び Gd からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素を合計で d 原子%含有し、c 及び d は下記式 (4) ~ (6) を満たすマグネシウム合金鑄造物を作る工程であることを特徴とする高強度高靱性金属の製造方法。

- (4) $0 \leq c \leq 3.0$
- (5) $0 \leq d \leq 2.0$
- (6) $0.1 \leq b + c + d \leq 6.0$

【請求項 51】

請求項 43 乃至 46 のいずれか一項において、前記マグネシウム合金を準備する工程は、Yb、Tb、Sm 及び Nd からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素を合計で c 原子%含有し、La、Ce、Pr、Eu 及び Mm からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素を合計で d 原子%含有し、c 及び d は下記式 (4) ~ (6) を満たすマグネシウム合金鑄造物を作る工程であることを特徴とする高強度高靱性金属の製造方法。

- (4) $0 \leq c \leq 3.0$
- (5) $0 \leq d \leq 2.0$
- (6) $0.1 \leq b + c + d \leq 6.0$

【請求項 52】

請求項 36 乃至 38、40 乃至 51 のいずれか一項において、前記マグネシウム合金を

準備する工程は、Al、Th、Ca、Si、Mn、Zr、Ti、Hf、Nb、Ag、Sr、Sc、B及びCからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0原子%超2.5原子%以下含有するマグネシウム合金鑄造物を作る工程であることを特徴とする高強度高靱性金属の製造方法。

【請求項53】

請求項43乃至47、49、51及び52のいずれか一項において、前記マグネシウム合金に熱処理を施す工程は、300℃以上550℃以下で10分以上24時間未満の熱処理条件で前記マグネシウム合金に熱処理を施す工程であることを特徴とする高強度高靱性金属の製造方法。

【請求項54】

請求項35乃至53のいずれか一項において、前記塑性加工を行う前のマグネシウム合金の結晶粒径が100nm以上100μm以下であることを特徴とする高強度高靱性金属の製造方法。

【請求項55】

請求項35乃至54のいずれか一項において、前記塑性加工を行った後のマグネシウム合金におけるhcp構造マグネシウム相の転移密度は長周期積層構造相の転位密度に比べて1桁以上大きいことを特徴とする高強度高靱性金属の製造方法。

【請求項56】

請求項35乃至55のいずれか一項において、前記マグネシウム合金に塑性加工を行う際の温度条件は250℃以上であることを特徴とする高強度高靱性金属の製造方法。

【請求項57】

請求項35乃至56のいずれか一項において、前記塑性加工は、圧延、押出し、ECAE、引拔加工及び鍛造、これらの繰り返し加工、FSW加工のうちの少なくとも一つを行うものである高強度高靱性金属の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】高強度高靱性金属及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、高強度高靱性金属及びその製造方法に関し、より詳細には特定の希土類元素を特定割合で含有することにより高強度高靱性を達成した高強度高靱性金属及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

マグネシウム合金は、そのリサイクル性とあいまって、携帯電話やノート型パソコンの筐体あるいは自動車用部品として急速に普及し始めている。

これらの用途に使用するためにはマグネシウム合金に高強度と高靱性が要求される。高強度高靱性金属の製造のために従来から材料面及び製法面から種々検討されている。

製法面では、ナノ結晶化の促進のために、急冷凝固粉末冶金（RS-P/M）法が開発され、 casting 材の約 2 倍の 400 MPa 程度の強度のマグネシウム合金が得られるようになった。

【0003】

マグネシウム合金として、Mg-Al 系、Mg-Al-Zn 系、Mg-Th-Zn 系、Mg-Th-Zn-Zr 系、Mg-Zn-Zr 系、Mg-Zn-Zr-RE（希土類元素）系等の成分系の合金が知られている。これらの組成を有するマグネシウム合金を casting 法で製造しても十分な強度が得られない。前記組成を有するマグネシウム合金を前記 RS-P/M 法で製造すると casting 法で製造する場合より高強度にはなるが依然として強度が不十分であったり、強度が十分でも靱性（延性）が不十分で、高強度及び高靱性を要求される用途には使用し難いという欠点があった。

これらの高強度及び高靱性を有するマグネシウム合金として、Mg-Zn-RE（希土類元素）系合金が提案されている（例えば特許文献 1、2 及び 3）。

【0004】

【特許文献 1】特許 3238516 号公報（図 1）

【特許文献 2】特許 2807374 号公報

【特許文献 3】特開 2002-256370 号公報（特許請求の範囲、実施例）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、従来の Mg-Zn-RE 系合金では、例えばアモルファス状の合金材料を熱処理し、微細結晶化して高強度のマグネシウム合金を得ている。そして前記アモルファス状の合金材料を得るためには相当量の亜鉛と希土類元素が必要であるという先入観があり、亜鉛と希土類元素を比較的多量に含有するマグネシウム合金が使用されている。

【0006】

特許文献 1 及び 2 では高強度及び高靱性が得られたと記載されているが、実際に強度及び靱性ともに実用に供するレベルに達している合金は殆ど無い。更に現在ではマグネシウム合金の用途が拡大して、従来の強度及び靱性では不十分で、より以上の強度及び靱性を有するマグネシウム合金が要請されている。

【0007】

本発明は上記のような事情を考慮してなされたものであり、その目的は、マグネシウム合金の拡大した用途に対して強度及び靱性ともに実用に供するレベルにある高強度高靱性金属及びその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決するため、本発明に係る高強度高靱性金属は、hcp 構造マグネシウム相及び長周期積層構造相を有する結晶組織を備えたマグネシウム合金からなり、

前記長周期積層構造相の少なくとも一部が湾曲又は屈曲していることを特徴とする。

【0009】

本発明に係る高強度高靱性金属は、マグネシウム合金に塑性加工を行った後の塑性加工物は、h c p 構造マグネシウム相及び長周期積層構造相を有する結晶組織を備え、前記長周期積層構造相の少なくとも一部が湾曲又は屈曲していることを特徴とする。

【0010】

また、本発明に係る高強度高靱性金属において、前記塑性加工前のマグネシウム合金は、湾曲又は屈曲のない長周期積層構造の結晶組織を有することも可能である。

【0011】

また、本発明に係る高強度高靱性金属において、前記長周期積層構造相の湾曲又は屈曲している領域がランダム粒界を含むことが好ましい。

【0012】

また、本発明に係る高強度高靱性金属において、前記 h c p 構造マグネシウム相の転位密度に比べて長周期積層構造相の転位密度が少なくとも 1 桁小さいことが好ましい。

【0013】

また、本発明に係る高強度高靱性金属において、前記マグネシウム合金は、Z n を a 原子%含有し、Y を b 原子%含有し、残部が M g から成り、a と b は下記式 (1) ~ (3) を満たすことも可能である。

$$(1) \quad 0.5 \leq a \leq 5.0$$

$$(2) \quad 1.0 \leq b \leq 5.0$$

$$(3) \quad 0.5a \leq b$$

【0014】

また、本発明に係る高強度高靱性金属において、前記マグネシウム合金は、Z n を a 原子%含有し、D y、H o 及び E r からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素を合計で b 原子%含有し、残部が M g から成り、a と b は下記式 (1) ~ (3) を満たすことも可能である。

$$(1) \quad 0.2 \leq a \leq 5.0$$

$$(2) \quad 0.2 \leq b \leq 5.0$$

$$(3) \quad 0.5a - 0.5 \leq b$$

【0015】

また、本発明に係る高強度高靱性金属において、前記マグネシウム合金は、Z n を a 原子%含有し、D y、H o 及び E r からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素を合計で b 原子%含有し、残部が M g から成り、a と b は下記式 (1) ~ (3) を満たすことも可能である。

$$(1) \quad 0.2 \leq a \leq 3.0$$

$$(2) \quad 0.2 \leq b \leq 5.0$$

$$(3) \quad 2a - 3 \leq b$$

【0016】

また、本発明に係る高強度高靱性金属において、前記マグネシウム合金に Y および/または G d を合計で y 原子%含有し、y は下記式 (4) 及び (5) を満たすことも可能である。

$$(4) \quad 0 \leq y \leq 4.8$$

$$(5) \quad 0.2 \leq b + y \leq 5.0$$

【0017】

また、本発明に係る高強度高靱性金属において、前記マグネシウム合金に Y b、T b、S m 及び N d からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素を合計で c 原子%含有し、c は下記式 (4) 及び (5) を満たすことも可能である。

$$(4) \quad 0 \leq c \leq 3.0$$

$$(5) \quad 0.2 \leq b + c \leq 6.0$$

【0018】

また、本発明に係る高強度高靱性金属において、前記マグネシウム合金にLa、Ce、Pr、Eu、Mm及びGdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、cは下記式(4)及び(5)を満たすことも可能である。

$$(4) 0 \leq c \leq 2.0$$

$$(5) 0.2 \leq b + c \leq 6.0$$

【0019】

また、本発明に係る高強度高靱性金属において、前記マグネシウム合金にYb、Tb、Sm及びNdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、La、Ce、Pr、Eu、Mm及びGdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でd原子%含有し、c及びdは下記式(4)～(6)を満たすことも可能である。

$$(4) 0 \leq c \leq 3.0$$

$$(5) 0 \leq d \leq 2.0$$

$$(6) 0.2 \leq b + c + d \leq 6.0$$

【0020】

また、本発明に係る高強度高靱性金属において、前記マグネシウム合金は、Znをa原子%含有し、Yをb原子%含有し、残部がMgから成り、aとbは下記式(1)～(3)を満たすことも可能である。

$$(1) 0.25 \leq a \leq 5.0$$

$$(2) 0.5 \leq b \leq 5.0$$

$$(3) 0.5a \leq b$$

【0021】

また、本発明に係る高強度高靱性金属において、前記マグネシウム合金は、Znをa原子%含有し、Dy、Ho及びErからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でb原子%含有し、残部がMgから成り、aとbは下記式(1)～(3)を満たすことも可能である。

$$(1) 0.1 \leq a \leq 5.0$$

$$(2) 0.1 \leq b \leq 5.0$$

$$(3) 0.5a - 0.5 \leq b$$

【0022】

また、本発明に係る高強度高靱性金属において、前記マグネシウム合金は、Znをa原子%含有し、Dy、Ho及びErからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でb原子%含有し、残部がMgから成り、aとbは下記式(1)～(3)を満たすことも可能である。

$$(1) 0.1 \leq a \leq 3.0$$

$$(2) 0.1 \leq b \leq 5.0$$

$$(3) 2a - 3 \leq b$$

【0023】

また、本発明に係る高強度高靱性金属において、前記マグネシウム合金にYおよび/またはGdを合計でy原子%含有し、yは下記式(4)及び(5)を満たすことも可能である。

$$(4) 0 \leq y \leq 4.9$$

$$(5) 0.1 \leq b + y \leq 5.0$$

【0024】

また、本発明に係る高強度高靱性金属において、前記マグネシウム合金にYb、Tb、Sm及びNdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、cは下記式(4)及び(5)を満たすことも可能である。

$$(4) 0 \leq c \leq 3.0$$

$$(5) 0.1 \leq b + c \leq 6.0$$

【0025】

また、本発明に係る高強度高靱性金属において、前記マグネシウム合金にLa、Ce、

Pr、Eu、Mm及びGdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、cは下記式(4)及び(5)を満たすことも可能である。

$$(4) \quad 0 \leq c \leq 2.0$$

$$(5) \quad 0.1 \leq b + c \leq 6.0$$

【0026】

また、本発明に係る高強度高靱性金属において、前記マグネシウム合金にYb、Tb、Sm及びNdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、La、Ce、Pr、Eu、Mm及びGdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でd原子%含有し、c及びdは下記式(4)～(6)を満たすことも可能である。

$$(4) \quad 0 \leq c \leq 3.0$$

$$(5) \quad 0 \leq d \leq 2.0$$

$$(6) \quad 0.1 \leq b + c + d \leq 6.0$$

【0027】

また、本発明に係る高強度高靱性金属において、前記マグネシウム合金は、Znをa原子%含有し、Gdをb原子%含有し、残部がMgから成り、aとbは下記式(1)～(3)を満たすことも可能である。

$$(1) \quad 0.2 \leq a \leq 5.0$$

$$(2) \quad 0.5 \leq b \leq 5.0$$

$$(3) \quad 0.5a - 0.5 \leq b$$

【0028】

また、本発明に係る高強度高靱性金属において、前記マグネシウム合金は、Znをa原子%含有し、Gdをb原子%含有し、残部がMgから成り、aとbは下記式(1)～(3)を満たすことも可能である。

$$(1) \quad 0.2 \leq a \leq 3.0$$

$$(2) \quad 0.5 \leq b \leq 5.0$$

$$(3) \quad 2a - 3 \leq b$$

【0029】

また、本発明に係る高強度高靱性金属において、前記マグネシウム合金にYb、Tb、Sm及びNdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、cは下記式(4)及び(5)を満たすことも可能である。

$$(4) \quad 0 \leq c \leq 3.0$$

$$(5) \quad 0.5 \leq b + c \leq 6.0$$

【0030】

また、本発明に係る高強度高靱性金属において、前記マグネシウム合金にLa、Ce、Pr、Eu及びMmからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、cは下記式(4)及び(5)を満たすことも可能である。

$$(4) \quad 0 \leq c \leq 2.0$$

$$(5) \quad 0.5 \leq b + c \leq 6.0$$

【0031】

また、本発明に係る高強度高靱性金属において、前記マグネシウム合金にYb、Tb、Sm及びNdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、La、Ce、Pr、Eu及びMmからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でd原子%含有し、c及びdは下記式(4)～(6)を満たすことも可能である。

$$(4) \quad 0 \leq c \leq 3.0$$

$$(5) \quad 0 \leq d \leq 2.0$$

$$(6) \quad 0.5 \leq b + c + d \leq 6.0$$

【0032】

また、本発明に係る高強度高靱性金属において、前記マグネシウム合金は、Znをa原子%含有し、Gdをb原子%含有し、残部がMgから成り、aとbは下記式(1)～(3)を満たすことも可能である。

- (1) $0.1 \leq a \leq 5.0$
- (2) $0.25 \leq b \leq 5.0$
- (3) $0.5a - 0.5 \leq b$

【0033】

また、本発明に係る高強度高靱性金属において、前記マグネシウム合金は、Znをa原子%含有し、Gdをb原子%含有し、残部がMgから成り、aとbは下記式(1)～(3)を満たすことも可能である。

- (1) $0.1 \leq a \leq 3.0$
- (2) $0.25 \leq b \leq 5.0$
- (3) $2a - 3 \leq b$

【0034】

また、本発明に係る高強度高靱性金属において、前記マグネシウム合金にYb、Tb、Sm及びNdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、cは下記式(4)及び(5)を満たすことも可能である。

- (4) $0 \leq c \leq 3.0$
- (5) $0.25 \leq b + c \leq 6.0$

【0035】

また、本発明に係る高強度高靱性金属において、前記マグネシウム合金にLa、Ce、Pr、Eu及びMmからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、cは下記式(4)及び(5)を満たすことも可能である。

- (4) $0 \leq c \leq 2.0$
- (5) $0.25 \leq b + c \leq 6.0$

【0036】

また、本発明に係る高強度高靱性金属において、前記マグネシウム合金にYb、Tb、Sm及びNdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、La、Ce、Pr、Eu及びMmからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でd原子%含有し、c及びdは下記式(4)～(6)を満たすことも可能である。

- (4) $0 \leq c \leq 3.0$
- (5) $0 \leq d \leq 2.0$
- (6) $0.25 \leq b + c + d \leq 6.0$

【0037】

また、本発明に係る高強度高靱性金属において、前記マグネシウム合金にDy、Ho及びErからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0原子%超1.5原子%以下含有することも可能である。

【0038】

また、本発明に係る高強度高靱性金属において、前記マグネシウム合金にYを合計で0原子%超1.0原子%以下含有することも可能である。

【0039】

また、本発明に係る高強度高靱性金属において、前記マグネシウム合金にAl、Th、Ca、Si、Mn、Zr、Ti、Hf、Nb、Ag、Sr、Sc、B及びCからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0原子%超2.5原子%以下含有することも可能である。

【0040】

また、本発明に係る高強度高靱性金属において、前記マグネシウム合金はMgと希土類元素の化合物、MgとZnの化合物、Znと希土類元素の化合物及びMgとZnと希土類元素の化合物からなる析出物群から選択される少なくとも1種類の析出物を有していることも可能である。

【0041】

また、本発明に係る高強度高靱性金属において、前記マグネシウム合金の結晶粒径が100nm以上100μm以下であることが好ましい。

【0042】

本発明に係る高強度高靱性金属の製造方法は、h c p 構造マグネシウム相及び長周期積層構造相を有する結晶組織を備えたマグネシウム合金を準備する工程と、

前記マグネシウム合金に塑性加工を行うことにより、前記長周期積層構造相の少なくとも一部を湾曲又は屈曲させた塑性加工物を作る工程と、
を具備することを特徴とする。

【0043】

また、本発明に係る高強度高靱性金属の製造方法において、前記マグネシウム合金を準備する工程は、Z n を a 原子% 含有し、Y を b 原子% 含有し、残部が M g から成り、a と b は下記式 (1) ~ (3) を満たすマグネシウム合金鑄造物を作る工程であることも可能である。

$$(1) \quad 0.5 \leq a \leq 5.0$$

$$(2) \quad 1.0 \leq b \leq 5.0$$

$$(3) \quad 0.5a \leq b$$

【0044】

また、本発明に係る高強度高靱性金属の製造方法において、前記マグネシウム合金を準備する工程は、Z n を a 原子% 含有し、D y、H o 及び E r からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素を合計で b 原子% 含有し、残部が M g から成り、a と b は下記式 (1) ~ (3) を満たすマグネシウム合金鑄造物を作る工程であることも可能である。

$$(1) \quad 0.2 \leq a \leq 5.0$$

$$(2) \quad 0.2 \leq b \leq 5.0$$

$$(3) \quad 0.5a - 0.5 \leq b$$

尚、前記 Y、D y、H o 及び E r それぞれは、マグネシウム合金鑄造物に長周期積層構造相の結晶組織を形成する希土類元素である。

【0045】

また、本発明に係る高強度高靱性金属の製造方法において、前記マグネシウム合金を準備する工程は、Z n を a 原子% 含有し、D y、H o 及び E r からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素を合計で b 原子% 含有し、残部が M g から成り、a と b は下記式 (1) ~ (3) を満たすマグネシウム合金鑄造物を作る工程であることも可能である。

$$(1) \quad 0.2 \leq a \leq 3.0$$

$$(2) \quad 0.2 \leq b \leq 5.0$$

$$(3) \quad 2a - 3 \leq b$$

【0046】

本発明に係る高強度高靱性金属の製造方法は、h c p 構造マグネシウム相及び長周期積層構造相を有する結晶組織を備えたマグネシウム合金を準備する工程と、

前記マグネシウム合金を切削することによってチップ形状の切削物を作る工程と、

前記切削物に塑性加工による固化を行うことにより、前記長周期積層構造相の少なくとも一部を湾曲又は屈曲させた塑性加工物を作る工程と、
を具備することを特徴とする。

【0047】

また、本発明に係る高強度高靱性金属の製造方法において、前記マグネシウム合金を準備する工程は、Z n を a 原子% 含有し、Y を b 原子% 含有し、残部が M g から成り、a と b は下記式 (1) ~ (3) を満たすマグネシウム合金鑄造物を作る工程であることも可能である。

$$(1) \quad 0.25 \leq a \leq 5.0$$

$$(2) \quad 0.5 \leq b \leq 5.0$$

$$(3) \quad 0.5a \leq b$$

【0048】

また、本発明に係る高強度高靱性金属の製造方法において、前記マグネシウム合金を準備する工程は、Z n を a 原子% 含有し、D y、H o 及び E r からなる群から選択される少

なくとも1種の元素を合計でb原子%含有し、残部がMgから成り、aとbは下記式(1)～(3)を満たすマグネシウム合金鑄造物を作る工程であることも可能である。

$$(1) 0.1 \leq a \leq 5.0$$

$$(2) 0.1 \leq b \leq 5.0$$

$$(3) 0.5a - 0.5 \leq b$$

【0049】

また、本発明に係る高強度高靱性金属の製造方法において、前記マグネシウム合金を準備する工程は、Znをa原子%含有し、Dy、Ho及びErからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でb原子%含有し、残部がMgから成り、aとbは下記式(1)～(3)を満たすマグネシウム合金鑄造物を作る工程であることも可能である。

$$(1) 0.1 \leq a \leq 3.0$$

$$(2) 0.1 \leq b \leq 5.0$$

$$(3) 2a - 3 \leq b$$

【0050】

また、本発明に係る高強度高靱性金属の製造方法において、前記マグネシウム合金を準備する工程は、Znをa原子%含有し、Gdをb原子%含有し、残部がMgから成り、aとbは下記式(1)～(3)を満たすマグネシウム合金鑄造物を作る工程であり、

前記マグネシウム合金鑄造物を作る工程と前記塑性加工物を作る工程との間に、前記マグネシウム合金に熱処理を施す工程をさらに具備することも可能である。

$$(1) 0.2 \leq a \leq 5.0$$

$$(2) 0.5 \leq b \leq 5.0$$

$$(3) 0.5a - 0.5 \leq b$$

【0051】

また、本発明に係る高強度高靱性金属の製造方法において、前記マグネシウム合金を準備する工程は、Znをa原子%含有し、Gdをb原子%含有し、残部がMgから成り、aとbは下記式(1)～(3)を満たすマグネシウム合金鑄造物を作る工程であり、

前記マグネシウム合金鑄造物を作る工程と前記塑性加工物を作る工程との間に、前記マグネシウム合金に熱処理を施す工程をさらに具備することも可能である。

$$(1) 0.2 \leq a \leq 3.0$$

$$(2) 0.5 \leq b \leq 5.0$$

$$(3) 2a - 3 \leq b$$

【0052】

また、本発明に係る高強度高靱性金属の製造方法において、前記マグネシウム合金を準備する工程は、Znをa原子%含有し、Gdをb原子%含有し、残部がMgから成り、aとbは下記式(1)～(3)を満たすマグネシウム合金鑄造物を作る工程であり、

前記マグネシウム合金鑄造物を作る工程と前記チップ形状の切削物を作る工程との間又は前記チップ形状の切削物を作る工程と前記塑性加工物を作る工程との間に、前記マグネシウム合金に熱処理を施す工程をさらに具備することも可能である。

$$(1) 0.1 \leq a \leq 5.0$$

$$(2) 0.25 \leq b \leq 5.0$$

$$(3) 0.5a - 0.5 \leq b$$

【0053】

また、本発明に係る高強度高靱性金属の製造方法において、前記マグネシウム合金を準備する工程は、Znをa原子%含有し、Gdをb原子%含有し、残部がMgから成り、aとbは下記式(1)～(3)を満たすマグネシウム合金鑄造物を作る工程であり、

前記マグネシウム合金鑄造物を作る工程と前記チップ形状の切削物を作る工程との間又は前記チップ形状の切削物を作る工程と前記塑性加工物を作る工程との間に、前記マグネシウム合金に熱処理を施す工程をさらに具備することも可能である。

$$(1) 0.1 \leq a \leq 3.0$$

$$(2) 0.25 \leq b \leq 5.0$$

$$(3) 2a - 3 \leq b$$

【0054】

また、本発明に係る高強度高靱性金属の製造方法において、前記マグネシウム合金を準備する工程は、Yb、Tb、Sm及びNdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、cは下記式(4)及び(5)を満たすマグネシウム合金製造物を作る工程であることも可能である。

$$(4) 0 \leq c \leq 3.0$$

$$(5) 0.1 \leq b + c \leq 6.0$$

【0055】

また、本発明に係る高強度高靱性金属の製造方法において、前記マグネシウム合金を準備する工程は、La、Ce、Pr、Eu及びMmからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、cは下記式(4)及び(5)を満たすマグネシウム合金製造物を作る工程であることも可能である。

$$(4) 0 \leq c \leq 2.0$$

$$(5) 0.1 \leq b + c \leq 6.0$$

【0056】

また、本発明に係る高強度高靱性金属の製造方法において、前記マグネシウム合金を準備する工程は、La、Ce、Pr、Eu及びMmからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、cは下記式(4)及び(5)を満たすマグネシウム合金製造物を作る工程であることも可能である。

$$(4) 0 \leq c \leq 2.0$$

$$(5) 0.1 \leq b + c \leq 6.0$$

【0057】

また、本発明に係る高強度高靱性金属の製造方法において、前記マグネシウム合金を準備する工程は、Yb、Tb、Sm及びNdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、La、Ce、Pr、Eu、Mm及びGdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でd原子%含有し、c及びdは下記式(4)～(6)を満たすマグネシウム合金製造物を作る工程であることも可能である。

$$(4) 0 \leq c \leq 3.0$$

$$(5) 0 \leq d \leq 2.0$$

$$(6) 0.1 \leq b + c + d \leq 6.0$$

【0058】

また、本発明に係る高強度高靱性金属の製造方法において、前記マグネシウム合金を準備する工程は、Yb、Tb、Sm及びNdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、La、Ce、Pr、Eu及びMmからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でd原子%含有し、c及びdは下記式(4)～(6)を満たすマグネシウム合金製造物を作る工程であることも可能である。

$$(4) 0 \leq c \leq 3.0$$

$$(5) 0 \leq d \leq 2.0$$

$$(6) 0.1 \leq b + c + d \leq 6.0$$

【0059】

また、本発明に係る高強度高靱性金属の製造方法において、前記マグネシウム合金を準備する工程は、Al、Th、Ca、Si、Mn、Zr、Ti、Hf、Nb、Ag、Sr、Sc、B及びCからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0原子%超2.5原子%以下含有するマグネシウム合金製造物を作る工程であることも可能である。

【0060】

また、本発明に係る高強度高靱性金属の製造方法において、前記マグネシウム合金に熱処理を施す工程は、300℃以上550℃以下で10分以上24時間未満の熱処理条件で前記マグネシウム合金に熱処理を施す工程であることが好ましい。

【0061】

また、本発明に係る高強度高靱性金属の製造方法において、前記塑性加工を行う前のマグネシウム合金の結晶粒径が100nm以上100μm以下であることが好ましい。

【0062】

また、本発明に係る高強度高靱性金属の製造方法において、前記塑性加工を行った後のマグネシウム合金におけるhcp構造マグネシウム相の転移密度は長周期積層構造相の転位密度に比べて1桁以上大きいことが好ましい。

【0063】

また、本発明に係る高強度高靱性金属の製造方法において、前記マグネシウム合金に塑性加工を行う際の温度条件は250℃以上であることが好ましい。温度条件が250℃未満であると塑性加工が困難なためである。

【0064】

また、本発明に係る高強度高靱性金属の製造方法において、前記塑性加工は、圧延、押出し、ECAE、引抜加工及び鍛造、これらの繰り返し加工、FSW加工のうちの少なくとも一つを行うものであることも可能である。

【0065】

尚、Mm（ミッシュメタル）とは、Ce及びLaを主成分とする複数の希土類元素の混合物又は合金であり、鉱石から有用な希土類元素であるSmやNdなどを精錬除去した後の残渣であり、その組成は精錬前の鉱石の組成に依存する。

【0066】

また、本発明に係る高強度高靱性金属においては、前記マグネシウム合金にAl、Th、Ca、Si、Mn、Zr、Ti、Hf、Nb、Ag、Sr、Sc、B及びCからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0原子%超2.5原子%以下含有することも可能である。これにより、高強度高靱性を維持したまま、他の性質を改善することができる。

【0067】

また、本発明に係る高強度高靱性金属において、前記長周期積層構造を持つ結晶粒の体積分率は5%以上が好ましく、より好ましくは10%以上である。

また、本発明に係る高強度高靱性金属においては、前記長周期積層構造の結晶組織の結晶粒径が100nm以上100μm以下であることが好ましい。

また、本発明に係る高強度高靱性金属においては、前記塑性加工物は、Mgと希土類元素の化合物、MgとZnの化合物、Znと希土類元素の化合物及びMgとZnと希土類元素の化合物からなる析出物群から選択される少なくとも1種類の析出物を有することも可能である。尚、前記析出物の合計体積分率は0%超40%以下であることが好ましい。また、前記塑性加工物はhcp-Mgを有する。

【0068】

また、本発明に係る高強度高靱性金属において、前記塑性加工は、圧延、押出し、ECAE、引抜加工及び鍛造のうちの少なくとも一つを行うものであることも可能である。

また、前述したYb、Tb、Sm、Nd及びGdそれぞれは、それらとMgとZnの3元合金では、前記マグネシウム合金鑄造物に長周期積層構造の結晶組織を形成しない希土類元素であってマグネシウムに固溶限があるものである。

また、前述したLa、Ce、Pr、Eu及びMmそれぞれは、それらとMgとZnの3元合金では、前記マグネシウム合金鑄造物に長周期積層構造の結晶組織を形成しない希土類元素であってマグネシウムに固溶限が殆ど無いものである。

【0069】

上記の本発明に係る高強度高靱性金属の製造方法によれば、マグネシウム合金鑄造物に塑性加工を行うことにより、塑性加工後の塑性加工物の硬さ及び降伏強度を塑性加工前の鑄造物に比べて向上させることができる。

また、本発明に係る高強度高靱性金属の製造方法においては、前記マグネシウム合金鑄造物を作る工程と前記塑性加工物を作る工程の間に、前記マグネシウム合金鑄造物に均質化熱処理を施す工程を追加しても良い。この際の熱処理条件は、温度が400℃～550

℃、処理時間が1分～1500分であることが好ましい。

また、本発明に係る高強度高靱性金属の製造方法においては、前記塑性加工物を作る工程の後に、前記塑性加工物に熱処理を施す工程を追加しても良い。この際の熱処理条件は、温度が150℃～450℃、処理時間が1分～1500分であることが好ましい。

【0070】

また、本発明に係る高強度高靱性金属の製造方法において、前記塑性加工は、圧延、押出し、ECAE、引抜加工及び鍛造のうちの少なくとも一つを行うものであることも可能である。つまり、前記塑性加工は、圧延、押出し、ECAE、引抜加工及び鍛造のうち単独でも組み合わせでも可能である。

【0071】

また、本発明に係る高強度高靱性金属において、前記塑性加工を行って塑性加工物を作る工程は、前記マグネシウム合金鑄造物を押出しにより固化した塑性加工物を作る工程であり、押出し温度が250℃以上500℃以下、押出しによる断面減少率が5%以上であることも可能である。

【0072】

また、本発明に係る高強度高靱性金属の製造方法において、前記塑性加工を行って塑性加工物を作る工程は、前記マグネシウム合金鑄造物を圧延により固化した塑性加工物を作る工程であり、圧延温度が250℃以上500℃以下、圧下率が5%以上であることも可能である。

【0073】

また、本発明に係る高強度高靱性金属の製造方法において、前記塑性加工を行って塑性加工物を作る工程は、前記マグネシウム合金鑄造物をECAEにより固化した塑性加工物を作る工程であり、前記ECAEを行う際の温度が250℃以上500℃以下、ECAEのパス回数が1パス以上であることも可能である。

【0074】

また、本発明に係る高強度高靱性金属の製造方法において、前記塑性加工を行って塑性加工物を作る工程は、前記マグネシウム合金鑄造物を引抜加工により固化した引抜加工物を作る工程であり、前記引抜加工を行う際の温度が250℃以上500℃以下、前記引抜加工の断面減少率が5%以上であることも可能である。

また、本発明に係る高強度高靱性金属の製造方法において、前記塑性加工を行って塑性加工物を作る工程は、前記マグネシウム合金鑄造物を鍛造により固化した鍛造物を作る工程であり、前記鍛造を行う際の温度が250℃以上500℃以下、前記鍛造の加工率が5%以上であることも可能である。

【0075】

また、本発明に係る高強度高靱性金属の製造方法においては、前記塑性加工物を作る工程の後に、前記塑性加工物に熱処理を行う工程をさらに具備することも可能である。これにより、熱処理後の塑性加工物の硬さ及び降伏強度を熱処理前に比べてさらに向上させることができる。

【0076】

また、本発明に係る高強度高靱性金属の製造方法において、前記塑性加工物に熱処理を行う際の熱処理温度は150℃以上450℃以下であり、熱処理時間は1分以上1500分以下であることが好ましい。

【0077】

本発明に係る高強度高靱性金属の製造方法において、前記マグネシウム合金鑄造物は、Al、Th、Ca、Si、Mn、Zr、Ti、Hf、Nb、Ag、Sr、Sc、B及びCからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0原子%超2.5原子%以下含有することも可能である。

【発明の効果】

【0078】

以上説明したように本発明によれば、マグネシウム合金の拡大した用途に対して強度及

び靱性ともに実用に供するレベルにある高強度高靱性金属及びその製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0079】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

本発明者は、基本に立ち返り、2元マグネシウム合金から始めて合金の強度及び靱性を検討し、更にその検討を多元マグネシウム合金まで拡大した。その結果、強度及び靱性とも高いレベルで有するマグネシウム合金はMg-Zn-RE（希土類元素）系であり、希土類元素がY、Dy、Ho及びErからなる群から選択される少なくとも1種の元素であるマグネシウム合金であり、更に従来技術とは異なり亜鉛の含有量が5.0原子%以下で希土類元素の含有量が5.0原子%以下という低含有量において従来にない高強度及び高靱性が得られることを見出した。

【0080】

長周期積層構造相を有する金属を塑性加工することによって長周期積層構造相の少なくとも一部を湾曲又は屈曲させることができる。それにより高強度・高延性・高靱性の金属が得られることを見出した。

【0081】

長周期積層構造相が形成される鑄造合金は、塑性加工後あるいは塑性加工後に熱処理を施すことによって、高強度・高延性・高靱性のマグネシウム合金が得られることが分かった。また、長周期積層構造が形成されて、塑性加工後あるいは塑性加工熱処理後に高強度・高延性・高靱性が得られる合金組成を見出した。

【0082】

また、鑄造した直後の状態では長周期積層構造相が形成されていない合金であっても、その合金に熱処理を施すことによって長周期積層構造相が形成されることを見出した。この合金を塑性加工又は塑性加工後に熱処理することによって高強度・高延性・高靱性が得られる合金組成を見出した。

【0083】

また、長周期積層構造が形成される鑄造合金を切削することによってチップ形状の鑄造物を作り、この鑄造物に塑性加工を行い、あるいは塑性加工後に熱処理を施すことによって、チップ形状に切削する工程を行わない場合に比べて、より高強度・高延性・高靱性のマグネシウム合金が得られることが分かった。また、長周期積層構造が形成されて、チップ形状に切削し、塑性加工後あるいは塑性加工熱処理後に高強度・高延性・高靱性が得られる合金組成を見出した。

【0084】

（実施の形態1）

本発明の実施の形態1によるマグネシウム合金は、基本的にMg、Zn及び希土類元素を含む3元以上の合金であり、希土類元素は、Y、Dy、Ho及びErからなる群から選択される1又は2以上の元素である。

【0085】

本実施の形態によるMg-Zn-Y合金の組成範囲は図8に示すA-B-C-D-Eの線で囲む範囲である。すなわち、亜鉛の含有量をa原子%とし、1又は2以上の希土類元素の含有量を合計でb原子%とすると、aとbは下記式（1）～（3）を満たすものとなる。

$$(1) \quad 0.5 \leq a \leq 5.0$$

$$(2) \quad 1.0 \leq b \leq 5.0$$

$$(3) \quad 0.5a \leq b$$

【0086】

亜鉛の含有量が5原子%以上であると、特に靱性（又は延性）が低下する傾向があるからである。またYの含有量が合計で5原子%以上であると、特に靱性（又は延性）が低下する傾向があるからである。

【0087】

また亜鉛の含有量が0.5原子%未満、又はYの含有量が1.0原子%未満であると強度及び靱性の少なくともいずれかが不十分になる。従って、亜鉛の含有量の下限を0.5原子%とし、Yの含有量の下限を1.0原子%とする。

【0088】

強度及び靱性の増大は亜鉛が0.5～1.5原子%において顕著になる。亜鉛含有量が0.5原子%付近において希土類元素含有量が少なくなると強度が低下する傾向があるが、その範囲の場合でも従来よりも高強度及び高靱性を示す。従って、本実施の形態のマグネシウム合金における亜鉛の含有量の範囲は最も広くて0.5原子%以上5.0原子%以下である。

【0089】

また、希土類元素がDy、Ho及びErからなる群から選択される1又は2以上の元素である場合のマグネシウム合金の組成範囲は、亜鉛の含有量をa原子%とし、1又は2以上の希土類元素の含有量を合計でb原子%とすると、aとbは下記式(1)～(3)を満たすものとなる。

$$(1) \quad 0.2 \leq a \leq 5.0$$

$$(2) \quad 0.2 \leq b \leq 5.0$$

$$(3) \quad 0.5a - 0.5 \leq b$$

【0090】

また、希土類元素がDy、Ho及びErからなる群から選択される1又は2以上の元素である場合のマグネシウム合金においては、さらに、Yおよび/またはGdを合計でy原子%含有しても良く、yは下記式(4)及び(5)を満たすことが好ましい。

$$(4) \quad 0 \leq y \leq 4.8$$

$$(5) \quad 0.2 \leq b + y \leq 5.0$$

【0091】

亜鉛の含有量が5原子%以上であると、特に靱性(又は延性)が低下する傾向があるからである。また1又は2以上の希土類元素の含有量が合計で5原子%以上であると、特に靱性(又は延性)が低下する傾向があるからである。

【0092】

また亜鉛の含有量が0.2原子%未満、又は希土類元素の含有量が合計で0.2原子%未満であると強度及び靱性の少なくともいずれかが不十分になる。従って、亜鉛の含有量の下限を0.2原子%とし、希土類元素の合計含有量の下限を0.2原子%とする。

【0093】

強度及び靱性の増大は亜鉛が0.2～1.5原子%において顕著になる。亜鉛含有量が0.2原子%付近において希土類元素含有量が少なくなると強度が低下する傾向があるが、その範囲の場合でも従来よりも高強度及び高靱性を示す。従って、本実施の形態のマグネシウム合金における亜鉛の含有量の範囲は最も広くて0.2原子%以上5.0原子%以下である。

【0094】

本実施の形態のMg-Zn-RE系マグネシウム合金では、前述した範囲の含有量を有する亜鉛と希土類元素以外の成分がマグネシウムとなるが、合金特性に影響を与えない程度の不純物を含有しても良い。

また、前記希土類元素がDy、Ho及びErからなる群から選択される1又は2以上の元素である場合のマグネシウム合金の組成範囲を前記式(1)～(3)を満たすものとしているが、より好ましい組成範囲としては下記式(1')～(3')を満たすものである。

$$(1') \quad 0.2 \leq a \leq 3.0$$

$$(2') \quad 0.2 \leq b \leq 5.0$$

$$(3') \quad 2a - 3 \leq b$$

【0095】

(実施の形態 2)

本発明の実施の形態 2 によるマグネシウム合金は、基本的に Mg、Zn 及び希土類元素を含む 4 元以上の合金であり、希土類元素は、Y、Dy、Ho 及び Er からなる群から選択される 1 又は 2 以上の元素であり、第 4 元素は、Yb、Tb、Sm 及び Nd からなる群から選択される 1 又は 2 以上の元素である。

【0096】

本実施の形態によるマグネシウム合金の組成範囲は、Zn の含有量を a 原子%とし、Y の含有量を b 原子%とし、1 又は 2 以上の第 4 元素の合計含有量を c 原子%とすると、a、b 及び c は下記式 (1) ~ (5) を満たすものとなる。

- (1) $0.5 \leq a \leq 5.0$
- (2) $1.0 \leq b \leq 5.0$
- (3) $0.5a \leq b$
- (4) $0 \leq c \leq 3.0$
- (5) $1.0 \leq b + c \leq 6.0$

【0097】

亜鉛の含有量を 5 原子%以下とする理由、Y の含有量を 5 原子%以下とする理由、亜鉛の含有量が 0.5 原子%以上とする理由、Y の含有量を 1.0 原子%以上とする理由は、実施の形態 1 と同様である。また、第 4 元素の含有量の上限を 3.0 原子%とした理由は、第 4 元素の固溶限が低いからである。また、第 4 元素を含有させる理由は、結晶粒を微細化させる効果があること、金属間化合物を析出させる効果があることによる。

【0098】

また、希土類元素が Dy、Ho 及び Er からなる群から選択される 1 又は 2 以上の元素である場合のマグネシウム合金の組成範囲は、亜鉛の含有量を a 原子%とし、1 又は 2 以上の希土類元素の含有量を合計で b 原子%とし、1 又は 2 以上の第 4 元素の合計含有量を c 原子%とすると、a、b 及び c は下記式 (1) ~ (5) を満たすものとなる。

- (1) $0.2 \leq a \leq 5.0$
- (2) $0.2 \leq b \leq 5.0$
- (3) $0.5a - 0.5 \leq b$
- (4) $0 \leq c \leq 3.0$
- (5) $0.2 \leq b + c \leq 6.0$

【0099】

亜鉛の含有量を 5 原子%以下とする理由、1 又は 2 以上の希土類元素の含有量が合計で 5 原子%以下とする理由、亜鉛の含有量が 0.2 原子%以上とする理由、希土類元素の含有量が合計で 0.2 原子%以上とする理由は、実施の形態 1 と同様である。また、第 4 元素の含有量の上限を 3.0 原子%とした理由は、第 4 元素の固溶限が低いからである。また、第 4 元素を含有させる理由は、結晶粒を微細化させる効果があること、金属間化合物を析出させる効果があることによる。

【0100】

本実施の形態の Mg-Zn-RE 系マグネシウム合金においても、合金特性に影響を与えない程度の不純物を含有しても良い。

また、前記希土類元素が Dy、Ho 及び Er からなる群から選択される 1 又は 2 以上の元素である場合のマグネシウム合金の組成範囲を前記式 (1) ~ (5) を満たすものとしているが、より好ましい組成範囲としては下記式 (1') ~ (5') を満たすものである。

- (1') $0.2 \leq a \leq 3.0$
- (2') $0.2 \leq b \leq 5.0$
- (3') $2a - 3 \leq b$
- (4') $0 \leq c \leq 3.0$
- (5') $0.2 \leq b + c \leq 6.0$

【0101】

(実施の形態3)

本発明の実施の形態3によるマグネシウム合金は、基本的にMg、Zn及び希土類元素を含む4元以上の合金であり、希土類元素は、Y、Dy、Ho及びErからなる群から選択される1又は2以上の元素であり、第4元素は、La、Ce、Pr、Eu、Mm及びGdからなる群から選択される1又は2以上の元素である。尚、Mm（ミッシュメタル）とは、Ce及びLaを主成分とする複数の希土類元素の混合物又は合金であり、鉱石から有用な希土類元素であるSmやNdなどを精錬除去した後の残渣であり、その組成は精錬前の鉱石の組成に依存するものである。

【0102】

本実施の形態によるマグネシウム合金の組成範囲は、Znの含有量をa原子%とし、Yの含有量をb原子%とし、1又は2以上の第4元素の含有量を合計でc原子%とすると、a、b及びcは下記式(1)～(5)を満たすものとなる。

- (1) $0.5 \leq a \leq 5.0$
- (2) $1.0 \leq b \leq 5.0$
- (3) $0.5a \leq b$
- (4) $0 \leq c \leq 2.0$
- (5) $1.0 \leq b + c \leq 6.0$

【0103】

亜鉛の含有量を5原子%以下とする理由、1又は2以上の希土類元素の含有量が合計で5原子%以下とする理由、亜鉛の含有量が0.5原子%以上とする理由、希土類元素の含有量が合計で1.0原子%以上とする理由は、実施の形態1と同様である。また、第4元素の含有量の上限を2.0原子%とした主な理由は、第4元素の固溶限が殆ど無いからである。また、第4元素を含有させる理由は、結晶粒を微細化させる効果があること、金属間化合物を析出させる効果があることによる。

【0104】

また、希土類元素がDy、Ho及びErからなる群から選択される1又は2以上の元素である場合のマグネシウム合金の組成範囲は、Znの含有量をa原子%とし、1又は2以上の希土類元素の含有量をb原子%とし、1又は2以上の第4元素の含有量を合計でc原子%とすると、a、b及びcは下記式(1)～(5)を満たすものとなる。

- (1) $0.2 \leq a \leq 5.0$
- (2) $0.2 \leq b \leq 5.0$
- (3) $0.5a - 0.5 \leq b$
- (4) $0 \leq c \leq 2.0$
- (5) $0.2 \leq b + c \leq 6.0$

【0105】

亜鉛の含有量を5原子%以下とする理由、1又は2以上の希土類元素の含有量が合計で5原子%以下とする理由、亜鉛の含有量が0.2原子%以上とする理由、希土類元素の含有量が合計で0.2原子%以上とする理由は、実施の形態1と同様である。また、第4元素の含有量の上限を2.0原子%とした主な理由は、第4元素の固溶限が殆ど無いからである。また、第4元素を含有させる理由は、結晶粒を微細化させる効果があること、金属間化合物を析出させる効果があることによる。

【0106】

本実施の形態のMg-Zn-RE系マグネシウム合金においても、合金特性に影響を与えない程度の不純物を含有しても良い。

また、前記希土類元素がDy、Ho及びErからなる群から選択される1又は2以上の元素である場合のマグネシウム合金の組成範囲を前記式(1)～(5)を満たすものとしているが、より好ましい組成範囲としては下記式(1')～(5')を満たすものである。

- (1') $0.2 \leq a \leq 3.0$
- (2') $0.2 \leq b \leq 5.0$

$$(3') \quad 2a - 3 \leq b$$

$$(4') \quad 0 \leq c \leq 2.0$$

$$(5') \quad 0.2 \leq b + c \leq 6.0$$

【0107】

(実施の形態4)

本発明の実施の形態4によるマグネシウム合金は、基本的にMg、Zn及び希土類元素を含む5元以上の合金であり、希土類元素は、Y、Dy、Ho及びErからなる群から選択される1又は2以上の元素であり、第4元素は、Yb、Tb、Sm及びNdからなる群から選択される1又は2以上の元素であり、第5元素は、La、Ce、Pr、Eu、Mm及びGdからなる群から選択される1又は2以上の元素である。

【0108】

本実施の形態によるマグネシウム合金の組成範囲は、Znの含有量をa原子%とし、Yの含有量をb原子%とし、1又は2以上の第4元素の含有量を合計でc原子%とし、1又は2以上の第5元素の含有量を合計でd原子%とすると、a、b、c及びdは下記式(1)～(6)を満たすものとなる。

$$(1) \quad 0.5 \leq a \leq 5.0$$

$$(2) \quad 1.0 \leq b \leq 5.0$$

$$(3) \quad 0.5a \leq b$$

$$(4) \quad 0 \leq c \leq 3.0$$

$$(5) \quad 0 \leq d \leq 2.0$$

$$(6) \quad 1.0 \leq b + c + d \leq 6.0$$

【0109】

Zn、Y、第4元素及び第5元素の合計含有量を6.0原子%以下とする理由は、6%を超えると重くなり、原料コストが高くなり、さらに靱性が低下するからである。Znの含有量を0.5原子%以上、Y、第4元素及び第5元素の合計含有量を1.0原子%以上とする理由は、より低濃度とすると強度が不十分となるからである。また、第4元素、第5元素を含有させる理由は、結晶粒を微細化させる効果があること、金属間化合物を析出させる効果があることによる。

【0110】

また、希土類元素がDy、Ho及びErからなる群から選択される1又は2以上の元素である場合のマグネシウム合金の組成範囲は、Znの含有量をa原子%とし、1又は2以上の希土類元素の合計含有量をb原子%とし、1又は2以上の第4元素の含有量を合計でc原子%とし、1又は2以上の第5元素の含有量を合計でd原子%とすると、a、b、c及びdは下記式(1)～(6)を満たすものとなる。

$$(1) \quad 0.2 \leq a \leq 5.0$$

$$(2) \quad 0.2 \leq b \leq 5.0$$

$$(3) \quad 0.5a - 0.5 \leq b$$

$$(4) \quad 0 \leq c \leq 3.0$$

$$(5) \quad 0 \leq d \leq 2.0$$

$$(6) \quad 0.2 \leq b + c + d \leq 6.0$$

【0111】

希土類元素、第4元素及び第5元素の合計含有量を6.0原子%以下とする理由は、6%を超えると重くなり、原料コストが高くなり、さらに靱性が低下するからである。希土類元素、第4元素及び第5元素の合計含有量を0.2原子%以上とする理由は、0.2原子%未満とすると強度が不十分となるからである。また、第4元素、第5元素を含有させる理由は、結晶粒を微細化させる効果があること、金属間化合物を析出させる効果があることによる。

【0112】

本実施の形態のMg-Zn-RE系マグネシウム合金においても、合金特性に影響を与えない程度の不純物を含有しても良い。

また、前記希土類元素がDy、Ho及びErからなる群から選択される1又は2以上の元素である場合のマグネシウム合金の組成範囲を前記式(1)～(6)を満たすものとしているが、より好ましい組成範囲としては下記式(1')～(6')を満たすものである。

$$(1') \quad 0.2 \leq a \leq 3.0$$

$$(2') \quad 0.2 \leq b \leq 5.0$$

$$(3') \quad 2a - 3 \leq b$$

$$(4') \quad 0 \leq c \leq 3.0$$

$$(5') \quad 0 \leq d \leq 2.0$$

$$(6') \quad 0.2 \leq b + c + d \leq 6.0$$

【0113】

(実施の形態5)

本発明の実施の形態5によるマグネシウム合金としては、実施の形態1～4の組成にMeを加えたマグネシウム合金が挙げられる。但し、MeはAl、Th、Ca、Si、Mn、Zr、Ti、Hf、Nb、Ag、Sr、Sc、B及びCからなる群から選択される少なくとも1種の元素である。このMeの含有量は0原子%超2.5原子%以下とする。Meを添加すると、高強度高靱性を維持したまま、他の性質を改善することができる。例えば、耐食性や結晶粒微細化などに効果がある。

【0114】

(実施の形態6)

本発明の実施の形態6によるマグネシウム合金の製造方法について説明する。

実施の形態1～5のいずれかの組成からなるマグネシウム合金を溶解して casting し、マグネシウム合金 casting 物を作る。 casting 時の冷却速度は1000 K/秒以下であり、より好ましくは100 K/秒以下である。このマグネシウム合金 casting 物としては、インゴットから所定形状に切り出したものを用いる。

次いで、マグネシウム合金 casting 物に均質化熱処理を施しても良い。この際の熱処理条件は、温度が400℃～550℃、処理時間が1分～1500分(又は24時間)とすることが好ましい。

【0115】

次に、前記マグネシウム合金 casting 物に塑性加工を行う。この塑性加工の方法としては、例えば押し出し、ECAE(equal-channel-angular-extrusion)加工法、圧延、引拔及び鍛造、これらの繰り返し加工、FSW加工などを用いる。

押し出しによる塑性加工を行う場合は、押し出し温度を250℃以上500℃以下とし、押し出しによる断面減少率を5%以上とすることが好ましい。

【0116】

ECAE加工法は、試料に均一なひずみを導入するためにパス毎に試料長手方向を90°ずつ回転させる方法である。具体的には、断面形状がL字状の成形孔を形成した成形用ダイの前記成形孔に、成形用材料であるマグネシウム合金 casting 物を強制的に進入させて、特にL状成形孔の90°に曲げられた部分で前記マグネシウム合金 casting 物に応力を加えて強度及び靱性が優れた成形体を得る方法である。ECAEのパス回数としては1～8パスが好ましい。より好ましくは3～5パスである。ECAEの加工時の温度は250℃以上500℃以下が好ましい。

【0117】

圧延による塑性加工を行う場合は、圧延温度を250℃以上500℃以下とし、圧下率を5%以上とすることが好ましい。

【0118】

引拔加工による塑性加工を行う場合は、引拔加工を行う際の温度が250℃以上500℃以下、前記引拔加工の断面減少率が5%以上であることが好ましい。

鍛造による塑性加工を行う場合は、鍛造加工を行う際の温度が250℃以上500℃以下、前記鍛造加工の加工率が5%以上であることが好ましい。

【0119】

上記のようにマグネシウム合金鑄造物に塑性加工を行った塑性加工物は、常温において長周期積層構造の結晶組織を有し、この長周期積層構造を持つ結晶粒の体積分率は5%以上（より好ましくは10%以上）となり、前記長周期積層構造の結晶粒径は100nm以上100 μ m以下である。前記長周期積層構造相の少なくとも一部は湾曲又は屈曲している。また、前記塑性加工物は、Mgと希土類元素の化合物、MgとZnの化合物、Znと希土類元素の化合物及びMgとZnと希土類元素の化合物からなる析出物群から選択される少なくとも1種類の析出物を有していても良い。前記析出物の合計体積分率は0%超40%以下であることが好ましい。また、前記塑性加工物はhcp-Mgを有する。前記塑性加工を行った後の塑性加工物については、塑性加工を行う前の鑄造物に比べてビッカース硬度及び降伏強度がともに上昇する。

【0120】

前記マグネシウム合金鑄造物に塑性加工を行った後の塑性加工物に熱処理を施しても良い。この熱処理条件は、温度が400℃～550℃、熱処理時間が1分～1500分（又は24時間）とすることが好ましい。この熱処理を行った後の塑性加工物については、熱処理を行う前の塑性加工物に比べてビッカース硬度及び降伏強度がともに上昇する。また、熱処理後の塑性加工物にも熱処理前と同様に、常温において長周期積層構造の結晶組織を有し、この長周期積層構造を持つ結晶粒の体積分率は5%以上（より好ましくは10%以上）となり、前記長周期積層構造の結晶粒径は100nm以上100 μ m以下である。前記長周期積層構造相の少なくとも一部は湾曲又は屈曲している。また、前記塑性加工物は、Mgと希土類元素の化合物、MgとZnの化合物、Znと希土類元素の化合物及びMgとZnと希土類元素の化合物からなる析出物群から選択される少なくとも1種類の析出物を有していても良い。前記析出物の合計体積分率は0%超40%以下であることが好ましい。また、前記塑性加工物はhcp-Mgを有する。

【0121】

上記実施の形態1～6によれば、マグネシウム合金の拡大した用途、例えば強度及び靱性共に高性能が要求されるハイテク用合金としての用途に対して、強度及び靱性ともに実用に供するレベルにある高強度高靱性金属及びその製造方法を提供することができる。

【0122】

（実施の形態7）

本発明の実施の形態7によるマグネシウム合金は、鑄造物を切削することによって作られた複数の数mm角以下のチップ形状鑄造物に適用するものであり、基本的にMg、Zn及び希土類元素を含む3元又は4元以上の合金であり、希土類元素は、Y、Dy、Ho及びErからなる群から選択される1又は2以上の元素である。

【0123】

本実施の形態によるMg-Zn-Y合金の組成範囲は図9に示すA-B-C-D-Eの線で囲む範囲である。すなわち、亜鉛の含有量をa原子%とし、Yの含有量をb原子%とすると、aとbは下記式（1）～（3）を満たすものとなる。

$$(1) \quad 0.25 \leq a \leq 5.0$$

$$(2) \quad 0.5 \leq b \leq 5.0$$

$$(3) \quad 0.5 \leq a \leq b$$

【0124】

亜鉛の含有量が5原子%以上であると、特に靱性（又は延性）が低下する傾向があるからである。また、Yの含有量が5原子%以上であると、特に靱性（又は延性）が低下する傾向があるからである。

【0125】

また亜鉛の含有量が0.25原子%未満、又はYの含有量が0.5原子%未満であると強度及び靱性の少なくともいずれかが不十分になる。従って、亜鉛の含有量の下限を0.25原子%とし、希土類元素の合計含有量の下限を0.5原子%とする。このように亜鉛の含有量及びYの含有量それぞれの下限を実施の形態1に比べて1/2と低くできるのは

、チップ形状鋳造物に適用するからである。

【0126】

強度及び靱性の増大は亜鉛が0.5～1.5原子%において顕著になる。亜鉛含有量が0.5原子%付近において希土類元素含有量が少なくなると強度が低下する傾向があるが、その範囲の場合でも従来よりも高強度及び高靱性を示す。従って、本実施の形態のマグネシウム合金における亜鉛の含有量の範囲は最も広くて0.25原子%以上5.0原子%以下である。

【0127】

また、希土類元素がDy、Ho及びErからなる群から選択される1又は2以上の元素である場合のマグネシウム合金の組成範囲は、亜鉛の含有量をa原子%とし、1又は2以上の希土類元素の含有量を合計でb原子%とすると、aとbは下記式(1)～(3)を満たすものとなる。

- (1) $0.1 \leq a \leq 5.0$
- (2) $0.1 \leq b \leq 5.0$
- (3) $0.5a - 0.5 \leq b$

【0128】

また、希土類元素がDy、Ho及びErからなる群から選択される1又は2以上の元素である場合のマグネシウム合金においては、Yおよび/またはGdを合計でy原子%含有しても良く、yは下記式(4)及び(5)を満たすことが好ましい。

- (4) $0 \leq y \leq 4.9$
- (5) $0.1 \leq b + y \leq 5.0$

【0129】

亜鉛の含有量が5原子%以上であると、特に靱性(又は延性)が低下する傾向があるからである。また1又は2以上の希土類元素の含有量が合計で5原子%以上であると、特に靱性(又は延性)が低下する傾向があるからである。

【0130】

また亜鉛の含有量が0.1原子%未満、又は希土類元素の含有量が合計で0.1原子%未満であると強度及び靱性の少なくともいずれかが不十分になる。従って、亜鉛の含有量の下限を0.1原子%とし、希土類元素の合計含有量の下限を0.1原子%とする。このように亜鉛の含有量及び希土類元素の合計含有量それぞれの下限を実施の形態1に比べて1/2と低くできるのは、チップ形状鋳造物に適用するからである。

【0131】

強度及び靱性の増大は亜鉛が0.5～1.5原子%において顕著になる。亜鉛含有量が0.5原子%付近において希土類元素含有量が少なくなると強度が低下する傾向があるが、その範囲の場合でも従来よりも高強度及び高靱性を示す。従って、本実施の形態のマグネシウム合金における亜鉛の含有量の範囲は最も広くて0.1原子%以上5.0原子%以下である。

【0132】

本実施の形態のMg-Zn-RE系マグネシウム合金では、前述した範囲の含有量を有する亜鉛と希土類元素以外の成分がマグネシウムとなるが、合金特性に影響を与えない程度の不純物を含有しても良い。

また、前記希土類元素がDy、Ho及びErからなる群から選択される1又は2以上の元素である場合のマグネシウム合金の組成範囲を前記式(1)～(3)を満たすものとしているが、より好ましい組成範囲としては下記式(1')～(3')を満たすものである。

- (1') $0.1 \leq a \leq 3.0$
- (2') $0.1 \leq b \leq 5.0$
- (3') $2a - 3 \leq b$

【0133】

(実施の形態8)

本発明の実施の形態 8 によるマグネシウム合金は、鋳造物を切削することによって作られた複数の数 mm 角以下のチップ形状鋳造物に適用するものであり、基本的に Mg、Zn 及び希土類元素を含む 4 元以上の合金であり、希土類元素は、Y、Dy、Ho 及び Er からなる群から選択される 1 又は 2 以上の元素であり、第 4 元素は、Yb、Tb、Sm 及び Nd からなる群から選択される 1 又は 2 以上の元素である。

【0134】

本実施の形態によるマグネシウム合金の組成範囲は、Zn の含有量を a 原子%とし、Y の含有量を b 原子%とし、1 又は 2 以上の第 4 元素の含有量を合計で c 原子%とすると、a、b 及び c は下記式 (1) ~ (5) を満たすものとなる。

- (1) $0.25 \leq a \leq 5.0$
- (2) $0.5 \leq b \leq 5.0$
- (3) $0.5a \leq b$
- (4) $0 \leq c \leq 3.0$
- (5) $0.5 \leq b + c \leq 6.0$

【0135】

亜鉛の含有量を 5 原子%以下とする理由、1 又は 2 以上の希土類元素の含有量が合計で 5 原子%以下とする理由、亜鉛の含有量が 0.25 原子%以上とする理由、Y の含有量が 0.5 原子%以上とする理由は、実施の形態 7 と同様である。また、第 4 元素の含有量の上限を 3.0 原子%とした理由は、第 4 元素の固溶限が低いからである。また、第 4 元素を含有させる理由は、結晶粒を微細化させる効果があること、金属間化合物を析出させる効果があることによる。

【0136】

また、希土類元素が Dy、Ho 及び Er からなる群から選択される 1 又は 2 以上の元素である場合のマグネシウム合金の組成範囲は、亜鉛の含有量を a 原子%とし、1 又は 2 以上の希土類元素の含有量を合計で b 原子%とし、1 又は 2 以上の第 4 元素の含有量を合計で c 原子%とすると、a、b 及び c は下記式 (1) ~ (5) を満たすものとなる。

- (1) $0.1 \leq a \leq 5.0$
- (2) $0.1 \leq b \leq 5.0$
- (3) $0.5a - 0.5 \leq b$
- (4) $0 \leq c \leq 3.0$
- (5) $0.1 \leq b + c \leq 6.0$

【0137】

本実施の形態の Mg-Zn-RE 系マグネシウム合金においても、合金特性に影響を与えない程度の不純物を含有しても良い。

また、前記希土類元素が Dy、Ho 及び Er からなる群から選択される 1 又は 2 以上の元素である場合のマグネシウム合金の組成範囲を前記式 (1) ~ (3) を満たすものとしているが、より好ましい組成範囲としては下記式 (1') ~ (3') を満たすものである。

- (1') $0.1 \leq a \leq 3.0$
- (2') $0.1 \leq b \leq 5.0$
- (3') $2a - 3 \leq b$

【0138】

(実施の形態 9)

本発明の実施の形態 9 によるマグネシウム合金は、鋳造物を切削することによって作られた複数の数 mm 角以下のチップ形状鋳造物に適用するものであり、基本的に Mg、Zn 及び希土類元素を含む 4 元又は 5 元以上の合金であり、希土類元素は、Y、Dy、Ho 及び Er からなる群から選択される 1 又は 2 以上の元素であり、第 4 元素は、La、Ce、Pr、Eu、Mm 及び Gd からなる群から選択される 1 又は 2 以上の元素である。

【0139】

本実施の形態によるマグネシウム合金の組成範囲は、Zn の含有量を a 原子%とし、Y

の含有量を b 原子%とし、1又は2以上の第4元素の含有量を合計で c 原子%とすると、 a 、 b 及び c は下記式(1)～(5)を満たすものとなる。

- (1) $0.25 \leq a \leq 5.0$
- (2) $0.5 \leq b \leq 5.0$
- (3) $0.5a \leq b$
- (4) $0 \leq c \leq 2.0$
- (5) $0.5 \leq b + c \leq 6.0$

【0140】

亜鉛の含有量を5原子%以下とする理由、1又は2以上の希土類元素の含有量が合計で5原子%以下とする理由、亜鉛の含有量を0.25原子%以上とする理由、 Y の含有量を0.5原子%以上とする理由は、実施の形態7と同様である。また、第4元素の含有量の上限を2.0原子%とした理由は、第4元素の固溶限が殆ど無いからである。また、第4元素を含有させる理由は、結晶粒を微細化させる効果があること、金属間化合物を析出させる効果があることによる。

【0141】

また、希土類元素が Dy 、 Ho 及び Er からなる群から選択される1又は2以上の元素である場合のマグネシウム合金の組成範囲は、 Zn の含有量を a 原子%とし、1又は2以上の希土類元素の含有量を合計で b 原子%とし、1又は2以上の第4元素の含有量を合計で c 原子%とすると、 a 、 b 及び c は下記式(1)～(5)を満たすものとなる。

- (1) $0.1 \leq a \leq 5.0$
- (2) $0.1 \leq b \leq 5.0$
- (3) $0.5a - 0.5 \leq b$
- (4) $0 \leq c \leq 2.0$
- (5) $0.1 \leq b + c \leq 6.0$

【0142】

本実施の形態の $Mg-Zn-RE$ 系マグネシウム合金においても、合金特性に影響を与えない程度の不純物を含有しても良い。

また、前記希土類元素が Dy 、 Ho 及び Er からなる群から選択される1又は2以上の元素である場合のマグネシウム合金の組成範囲を前記式(1)～(3)を満たすものとしているが、より好ましい組成範囲としては下記式(1')～(3')を満たすものである。

- (1') $0.1 \leq a \leq 3.0$
- (2') $0.1 \leq b \leq 5.0$
- (3') $2a - 3 \leq b$

【0143】

(実施の形態10)

本発明の実施の形態10によるマグネシウム合金は、鑄造物を切削することによって作られた複数の数 mm 角以下のチップ形状鑄造物に適用するものであり、基本的に Mg 、 Zn 及び希土類元素を含む5元以上の合金であり、希土類元素は、 Y 、 Dy 、 Ho 及び Er からなる群から選択される1又は2以上の元素であり、第4元素は、 Yb 、 Tb 、 Sm 、 Nd 及び Gd からなる群から選択される1又は2以上の元素であり、第5元素は、 La 、 Ce 、 Pr 、 Eu 及び Mm からなる群から選択される1又は2以上の元素である。

【0144】

本実施の形態によるマグネシウム合金の組成範囲は、 Zn の含有量を a 原子%とし、 Y の含有量を b 原子%とし、1又は2以上の第4元素の含有量を合計で c 原子%とし、1又は2以上の第5元素の含有量を合計で d 原子%とすると、 a 、 b 、 c 及び d は下記式(1)～(6)を満たすものとなる。

- (1) $0.25 \leq a \leq 5.0$
- (2) $0.5 \leq b \leq 5.0$
- (3) $0.5a \leq b$

- (4) $0 \leq c \leq 3.0$
- (5) $0 \leq d \leq 2.0$
- (6) $0.5 \leq b + c + d \leq 6.0$

【0145】

Zn、Y、第4元素及び第5元素の合計含有量を6.0原子%未満とする理由、Zn、Y、第4元素及び第5元素の合計含有量を1.0原子%超とする理由は、実施の形態4と同様である。

【0146】

また、希土類元素がDy、Ho及びErからなる群から選択される1又は2以上の元素である場合のマグネシウム合金の組成範囲は、Znの含有量をa原子%とし、1又は2以上の希土類元素の含有量を合計でb原子%とし、1又は2以上の第4元素の含有量を合計でc原子%とし、1又は2以上の第5元素の含有量を合計でd原子%とすると、a、b、c及びdは下記式(1)～(4)を満たすものとなる。

- (1) $0.1 \leq a \leq 5.0$
- (2) $0.1 \leq b \leq 5.0$
- (3) $0.5a - 0.5 \leq b$
- (4) $0.1 \leq b + c + d \leq 6.0$

【0147】

本実施の形態のMg-Zn-RE系マグネシウム合金においても、合金特性に影響を与えない程度の不純物を含有しても良い。

また、前記希土類元素がDy、Ho及びErからなる群から選択される1又は2以上の元素である場合のマグネシウム合金の組成範囲を前記式(1)～(3)を満たすものとしているが、より好ましい組成範囲としては下記式(1')～(3')を満たすものである。

- (1') $0.1 \leq a \leq 3.0$
- (2') $0.1 \leq b \leq 5.0$
- (3') $2a - 3 \leq b$

【0148】

(実施の形態11)

本発明の実施の形態11によるマグネシウム合金としては、実施の形態7～10の組成にMeを加えたマグネシウム合金が挙げられる。但し、MeはAl、Th、Ca、Si、Mn、Zr、Ti、Hf、Nb、Ag、Sr、Sc、B及びCからなる群から選択される少なくとも1種の元素である。このMeの含有量は0原子%超2.5原子%以下とする。Meを添加すると、高強度高靱性を維持したまま、他の性質を改善することができる。例えば、耐食性や結晶粒微細化などに効果がある。

【0149】

(実施の形態12)

本発明の実施の形態12によるマグネシウム合金の製造方法について説明する。

実施の形態7～11のいずれかの組成からなるマグネシウム合金を溶解して casting し、マグネシウム合金 casting 物を作る。 casting 時の冷却速度は1000 K/秒以下であり、より好ましくは100 K/秒以下である。このマグネシウム合金 casting 物としては、インゴットから所定形状に切り出したものを用いる。

次いで、マグネシウム合金 casting 物に均質化熱処理を施しても良い。この際の熱処理条件は、温度が400℃～550℃、処理時間が1分～1500分(又は24時間)とすることが好ましい。

次いで、このマグネシウム合金 casting 物を切削することによって複数の数mm角以下のチップ形状 casting 物を作製する。

次いで、チップ形状 casting 物を圧縮又は塑性加工法的手段を用いて予備成形し、均質化熱処理を施しても良い。この際の熱処理条件は、温度が400℃～550℃、処理時間が1分～1500分(又は24時間)とすることが好ましい。また、前記予備成形した成形物

に、150℃～450℃の温度で1分～1500分（又は24時間）の熱処理を施しても良い。

チップ形状の鑄造物は例えばチクソーモールドの原料に一般的に用いられている。

尚、チップ形状鑄造物とセラミック粒子とを混合したものを圧縮又は塑性加工法的手段を用いて予備成形し、均質化熱処理を施しても良い。また、チップ形状鑄造物を予備成形する前に、付加的に強歪加工を施しても良い。

【0150】

次に、前記チップ形状鑄造物に塑性加工を行う。この塑性加工の方法としては、実施の形態6の場合と同様に種々の方法を用いることができる。

このように塑性加工を行った塑性加工物は、常温において長周期積層構造の結晶組織を有する。この長周期積層構造相の少なくとも一部は湾曲又は屈曲している。前記塑性加工を行った後の塑性加工物については、塑性加工を行う前の鑄造物に比べてビッカース硬度及び降伏強度がともに上昇する。

【0151】

前記チップ形状鑄造物に塑性加工を行った後の塑性加工物に熱処理を施しても良い。この熱処理条件は、温度が400℃～550℃、熱処理時間が1分～1500分（又は24時間）とすることが好ましい。この熱処理を行った後の塑性加工物については、熱処理を行う前の塑性加工物に比べてビッカース硬度及び降伏強度がともに上昇する。また、熱処理後の塑性加工物にも熱処理前と同様に、常温において長周期積層構造の結晶組織を有する。この長周期積層構造相の少なくとも一部が湾曲又は屈曲している。

【0152】

上記実施の形態12では、鑄造物を切削することによってチップ形状鑄造物を作製することにより、組織が微細化するので、実施の形態6に比べてより高強度・高延性・高靱性の塑性加工物などを作製することが可能となる。また、本実施の形態によるマグネシウム合金は実施の形態1～6によるマグネシウム合金に比べて亜鉛及び希土類元素がより低濃度であっても高強度及び高靱性の特性を得ることができる。

【0153】

上記実施の形態7～12によれば、マグネシウム合金の拡大した用途、例えば強度及び靱性共に高性能が要求されるハイレク用合金としての用途に対して、強度及び靱性ともに実用に供するレベルにある高強度高靱性金属及びその製造方法を提供することができる。

【0154】

（実施の形態13）

本発明の実施の形態13によるマグネシウム合金は、Mg、Zn及びGdを含む3元以上の合金である。このマグネシウム合金はZnをa原子%含有し、Gdをb原子%含有し、残部がMgから成り、aとbは下記式（1）～（3）を満たすような組成範囲を有する。この組成範囲は図24に示すA-B-C-D-Eの線で囲む範囲である。また、aとbは下記式（1'）～（3'）を満たすような組成範囲を有することがより好ましい。

$$(1) \quad 0.2 \leq a \leq 5.0$$

$$(2) \quad 0.5 \leq b \leq 5.0$$

$$(3) \quad 0.5a - 0.5 \leq b$$

$$(1') \quad 0.2 \leq a \leq 3.0$$

$$(2') \quad 0.5 \leq b \leq 5.0$$

$$(3') \quad 2a - 3 \leq b$$

【0155】

また、前記マグネシウム合金にYb、Tb、Sm及びNdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、cは下記式（4）及び（5）を満たすことも可能である。これらの元素を含有することにより、結晶粒を微細化させる効果、金属間化合物を析出させる効果が得られる。

$$(4) \quad 0 \leq c \leq 3.0$$

$$(5) \quad 0.5 \leq b + c \leq 6.0$$

【0156】

また、前記マグネシウム合金にLa、Ce、Pr、Eu及びMmからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、cは下記式(4)及び(5)を満たすことも可能である。これらの元素を含有することにより、結晶粒を微細化させる効果、金属間化合物を析出させる効果が得られる。

$$(4) \ 0 \leq c \leq 2.0$$

$$(5) \ 0.5 \leq b + c \leq 6.0$$

【0157】

また、前記マグネシウム合金にYb、Tb、Sm及びNdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、La、Ce、Pr、Eu及びMmからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でd原子%含有し、c及びdは下記式(4)～(6)を満たすことも可能である。これらの元素を含有することにより、結晶粒を微細化させる効果、金属間化合物を析出させる効果が得られる。

$$(4) \ 0 \leq c \leq 3.0$$

$$(5) \ 0 \leq d \leq 2.0$$

$$(6) \ 0.5 \leq b + c + d \leq 6.0$$

【0158】

また、前記マグネシウム合金にDy、Ho及びErからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0原子%超1.5原子%以下含有することも可能である。また、前記マグネシウム合金にYを合計で0原子%超1.0原子%以下含有することも可能である。これらの希土類元素を含有させることにより、長周期積層構造相の形成を促進させることができる。

また、前記マグネシウム合金にAl、Th、Ca、Si、Mn、Zr、Ti、Hf、Nb、Ag、Sr、Sc、B及びCからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0原子%超2.5原子%以下含有することも可能である。これらの元素を含有することにより、高強度高靱性を維持したまま、他の性質を改善することができる。例えば、耐食性や結晶粒微細化などに効果がある。

【0159】

上記の組成からなるマグネシウム合金を溶解して casting し、マグネシウム合金 casting 物を作る。 casting 時の冷却速度は1000 K/秒以下であり、より好ましくは100 K/秒以下である。このマグネシウム合金 casting 物としては、インゴットから所定形状に切り出したものを用いる。このマグネシウム合金 casting 物には長周期積層構造相が形成されていない。

【0160】

次いで、マグネシウム合金 casting 物に熱処理を施す。この際の熱処理条件は、温度が300℃以上550℃以下、処理時間が10分以上24時間未満とすることが好ましい。この熱処理によってマグネシウム合金に長周期積層構造相が形成される。

【0161】

次に、前記マグネシウム合金 casting 物に300℃以上450℃以下の温度で塑性加工を行う。この塑性加工の方法としては、例えば押し出し、ECAE(equal-channel-angular-extrusion)加工法、圧延、引拔及び鍛造、これらの繰り返し加工、FSW(摩擦攪拌溶接)などの塑性変形を伴う加工を用いる。

【0162】

上記のように塑性加工を行った塑性加工物は、常温において少なくとも一部が湾曲又は屈曲した長周期積層構造相の結晶組織を有し、前記長周期積層構造相の結晶粒径は100 nm以上100 μm以下である。また、前記塑性加工物は、Mgと希土類元素の化合物、MgとZnの化合物、Znと希土類元素の化合物及びMgとZnと希土類元素の化合物からなる析出物群から選択される少なくとも1種類の析出物を有していても良い。また、前記塑性加工物はhcp-Mgを有する。前記塑性加工を行った後の塑性加工物については、塑性加工を行う前の casting 物に比べてビッカース硬度及び降伏強度がともに上昇する。

【0163】

(実施の形態14)

本発明の実施の形態14によるマグネシウム合金は、鋳造物を切削することによって作られた複数の数mm角以下のチップ形状鋳造物に適用するものであり、Mg、Zn及びGdを含む3元以上の合金である。このマグネシウム合金は、Znをa原子%含有し、Gdをb原子%含有し、残部がMgから成り、aとbは下記式(1)～(3)を満たすような組成範囲を有する。この組成範囲は図25に示すA-B-C-D-Eの線で囲む範囲である。また、aとbは下記式(1')～(3')を満たすような組成範囲を有することがより好ましい。

- (1) $0.1 \leq a \leq 5.0$
- (2) $0.25 \leq b \leq 5.0$
- (3) $0.5a - 0.5 \leq b$
- (1') $0.1 \leq a \leq 3.0$
- (2') $0.25 \leq b \leq 5.0$
- (3') $2a - 3 \leq b$

【0164】

また、前記マグネシウム合金にYb、Tb、Sm及びNdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、cは下記式(4)及び(5)を満たすことも可能である。これらの元素を含有することにより、結晶粒を微細化させる効果、金属間化合物を析出させる効果が得られる。

- (4) $0 \leq c \leq 3.0$
- (5) $0.25 \leq b + c \leq 6.0$

【0165】

また、前記マグネシウム合金にLa、Ce、Pr、Eu及びMmからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、cは下記式(4)及び(5)を満たすことも可能である。これらの元素を含有することにより、結晶粒を微細化させる効果、金属間化合物を析出させる効果が得られる。

- (4) $0 \leq c \leq 2.0$
- (5) $0.25 \leq b + c \leq 6.0$

【0166】

また、前記マグネシウム合金にYb、Tb、Sm及びNdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、La、Ce、Pr、Eu及びMmからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でd原子%含有し、c及びdは下記式(4)～(6)を満たすことも可能である。これらの元素を含有することにより、結晶粒を微細化させる効果、金属間化合物を析出させる効果が得られる。

- (4) $0 \leq c \leq 3.0$
- (5) $0 \leq d \leq 2.0$
- (6) $0.1 \leq b + c + d \leq 6.0$

【0167】

また、前記マグネシウム合金にDy、Ho及びErからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0原子%超1.5原子%以下含有することも可能である。また、前記マグネシウム合金にYを合計で0原子%超1.0原子%以下含有することも可能である。これらの希土類元素を含有させることにより、長周期積層構造相の形成を促進させることができる。

また、前記マグネシウム合金にAl、Th、Ca、Si、Mn、Zr、Ti、Hf、Nb、Ag、Sr、Sc、B及びCからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0原子%超2.5原子%以下含有することも可能である。これらの元素を含有することにより、高強度高靱性を維持したまま、他の性質を改善することができる。例えば、耐食性や結晶粒微細化などに効果がある。

【0168】

上記のマグネシウム合金を溶解して鋳造し、マグネシウム合金鋳造物を作り、インゴッ

トから所定形状に切り出す。この工程は実施の形態 13 と同様である。

次いで、マグネシウム合金鑄造物に熱処理を施す。この際の熱処理条件は実施の形態 13 と同様である。尚、この熱処理工程は、チップ形状の切削物を作った後に行っても良い。

【0169】

上記マグネシウム合金鑄造物を切削することによってチップ形状の切削物を作る。この工程は実施の形態 7 と同様である。

次に、前記切削物に 300℃以上 450℃以下の温度で塑性加工による固化成形を行うことにより、長周期積層構造相の少なくとも一部を湾曲又は屈曲させた塑性加工物を作る。尚、この切削物を固化成形する前に、ボールミルや繰り返し加工処理を加えても良い。また、固化成形後に、さらに塑性加工やブラスト加工を加えても良いし、180℃以上 450℃以下の温度で 10 分以上 24 時間未満の時間で熱処理を施しても良い。また、前記マグネシウム合金鑄造物をセラミック粒子や繊維などと複合化しても良いし、前記切削物をセラミック粒子や繊維などと混合しても良い。

【0170】

上記のように塑性加工を行った固化成形物は、常温において少なくとも一部が湾曲又は屈曲した長周期積層構造相の結晶組織を有し、前記長周期積層構造相の結晶粒径は 100 nm 以上 100 μm 以下である。また、前記塑性加工物は、Mg と希土類元素の化合物、Mg と Zn の化合物、Zn と希土類元素の化合物及び Mg と Zn と希土類元素の化合物からなる析出物群から選択される少なくとも 1 種類の析出物を有していても良い。また、前記塑性加工物は hcp-Mg を有する。前記塑性加工を行った後の塑性加工物については、塑性加工を行う前の鑄造物に比べてビッカース硬度及び降伏強度がともに上昇する。

【0171】

上記実施の形態 13、14 によれば、マグネシウム合金の拡大した用途、例えば強度及び靱性共に高性能が要求されるハイテク用合金としての用途に対して、強度及び靱性ともに実用に供するレベルにある高強度高靱性金属及びその製造方法を提供することができる。

【実施例】

【0172】

以下、実施例について説明する。

実施例 1 では、97 原子% Mg - 1 原子% Zn - 2 原子% Y の 3 元系マグネシウム合金を用いる。

【0173】

実施例 2 では、97 原子% Mg - 1 原子% Zn - 2 原子% Dy の 3 元系マグネシウム合金を用いる。

実施例 3 では、97 原子% Mg - 1 原子% Zn - 2 原子% Ho の 3 元系マグネシウム合金を用いる。

実施例 4 では、97 原子% Mg - 1 原子% Zn - 2 原子% Er の 3 元系マグネシウム合金を用いる。

【0174】

実施例 5 では、96.5 原子% Mg - 1 原子% Zn - 1 原子% Y - 1.5 原子% Dy の 4 元系マグネシウム合金を用いる。

実施例 6 では、96.5 原子% Mg - 1 原子% Zn - 1 原子% Y - 1.5 原子% Gd の 4 元系マグネシウム合金を用いる。

実施例 7 では、96.5 原子% Mg - 1 原子% Zn - 1 原子% Y - 1.5 原子% Er の 4 元系マグネシウム合金を用いる。

実施例 5 及び 7 それぞれのマグネシウム合金は、長周期積層構造を形成する希土類元素を複合的に添加したものである。また、実施例 6 マグネシウム合金は、長周期積層構造を形成する希土類元素と長周期積層構造を形成しない希土類元素とを複合的に添加したものである。

【0175】

実施例 8 では、97.5 原子% Mg - 1 原子% Zn - 2 原子% Y - 0.5 原子% La の 4 元系マグネシウム合金を用いる。

実施例 9 では、97.5 原子% Mg - 0.5 原子% Zn - 1.5 原子% Y - 0.5 原子% Yb の 4 元系マグネシウム合金を用いる。

実施例 8 及び 9 それぞれのマグネシウム合金は、長周期積層構造を形成する希土類元素と長周期積層構造を形成しない希土類元素とを複合的に添加したものである。

【0176】

実施例 10 では、96.5 原子% Mg - 1 原子% Zn - 1.5 原子% Y - 1 原子% Dy の 4 元系マグネシウム合金を用いる。

実施例 11 では、96.5 原子% Mg - 1 原子% Zn - 1.5 原子% Y - 1 原子% Gd の 4 元系マグネシウム合金を用いる。

実施例 12 では、96.5 原子% Mg - 1 原子% Zn - 1.5 原子% Y - 1 原子% Er の 4 元系マグネシウム合金を用いる。

実施例 13 では、96 原子% Mg - 1 原子% Zn - 3 原子% Y の 3 元系マグネシウム合金を用いる。

【0177】

比較例 1 では、97 原子% Mg - 1 原子% Zn - 2 原子% La の 3 元系マグネシウム合金を用いる。

比較例 2 では、97 原子% Mg - 1 原子% Zn - 2 原子% Yb の 3 元系マグネシウム合金を用いる。

【0178】

比較例 3 では、97 原子% Mg - 1 原子% Zn - 2 原子% Ce の 3 元系マグネシウム合金を用いる。

比較例 4 では、97 原子% Mg - 1 原子% Zn - 2 原子% Pr の 3 元系マグネシウム合金を用いる。

比較例 5 では、97 原子% Mg - 1 原子% Zn - 2 原子% Nd の 3 元系マグネシウム合金を用いる。

比較例 6 では、97 原子% Mg - 1 原子% Zn - 2 原子% Sm の 3 元系マグネシウム合金を用いる。

比較例 7 では、97 原子% Mg - 1 原子% Zn - 2 原子% Eu の 3 元系マグネシウム合金を用いる。

比較例 8 では、97 原子% Mg - 1 原子% Zn - 2 原子% Tm の 3 元系マグネシウム合金を用いる。

比較例 9 では、97 原子% Mg - 1 原子% Zn - 2 原子% Lu の 3 元系マグネシウム合金を用いる。

【0179】

参考例としては、98 原子% Mg - 2 原子% Y の 2 元系マグネシウム合金を用いる。

【0180】

(casting material の組織観察)

まず、Ar ガス雰囲気中で高周波溶解によって実施例 1 ~ 13、比較例 1 ~ 9 及び参考例それぞれの組成のインゴットを作製し、これらのインゴットから $\phi 10 \times 60$ mm の形状に切り出す。この切り出した casting material の組織観察を SEM、XRD によって行った。これらの結晶組織の写真を図 1 ~ 図 7 に示す。

【0181】

図 1 には、実施例 1 及び比較例 1、2 それぞれの結晶組織の写像が示されている。図 2 には、実施例 2 ~ 4 の結晶組織の写像が示されている。図 3 には、実施例 5 ~ 7 の結晶組織の写像が示されている。図 4 には、実施例 8、9 の結晶組織の写像が示されている。図 5 には、実施例 10 ~ 12 の結晶組織の写像が示されている。図 6 には、比較例 3 ~ 9 の結晶組織の写像が示されている。図 7 には、参考例の結晶組織の写像が示されている。図

10には、実施例13の結晶組織の写真が示されている。

【0182】

図1～図5に示すように、実施例1～13のマグネシウム合金には長周期積層構造の結晶組織が形成されている。これに対し、図1、図6及び図7に示すように、比較例1～9及び参考例それぞれのマグネシウム合金は長周期積層構造の結晶組織が形成されていない。

【0183】

実施例1～13及び比較例1～9それぞれの結晶組織から以下のことが確認された。

Mg-Zn-RE3元系鑄造合金では、REがY、Dy、Ho、Erの場合に長周期積層構造が形成されるのに対し、REがLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Ybの場合は長周期積層構造が形成されない。Gdは、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Ybと少し挙動が異なっており、Gdの単独添加（Znは必須）では長周期積層構造は形成されないが、長周期積層構造を形成する元素であるY、Dy、Ho、Erとの複合添加では2.5原子%でも長周期積層構造が形成される（実施例6、11参照）。

また、Yb、Tb、Sm、Nd及びGdは、Mg-Zn-RE（RE=Y、Dy、Ho、Er）に添加する場合には、5.0原子%以下なら、長周期積層構造の形成を妨げない。

また、La、Ce、Pr、Eu及びMmは、Mg-Zn-RE（RE=Y、Dy、Ho、Er）に添加する場合には、5.0原子%以下なら、長周期積層構造の形成を妨げない。

【0184】

比較例1の鑄造材の結晶粒径は10～30 μ m程度であり、比較例2の鑄造材の結晶粒径は30～100 μ m程度であり、実施例1の鑄造材の結晶粒径は20～60 μ mであり、いずれも粒界に多量の晶出物が観察された。また、比較例2の鑄造材の結晶組織では粒内に微細な析出物が存在していた。

【0185】

（鑄造材のビッカース硬度試験）

実施例1、比較例1及び比較例2それぞれの鑄造材をビッカース硬度試験により評価した。比較例1の鑄造材のビッカース硬度は75HVであり、比較例2の鑄造材のビッカース硬度は69HVであり、実施例1の鑄造材のビッカース硬度は79HVであった。

【0186】

（ECAE加工）

上記の実施例1及び比較例1、2それぞれの鑄造材に400℃でECAE加工を施した。ECAE加工法は、試料に均一なひずみを導入するためにパス毎に試料長手方向を90度ずつ回転させる方法を用いて、パス回数を4回及び8回で行った。この際の加工速度は2mm/秒の一定である。

【0187】

（ECAE加工材のビッカース硬度試験）

ECAE加工を施した試料をビッカース硬度試験により評価した。4回のECAE加工後の試料のビッカース硬度は、比較例1の試料が82HV、比較例2の試料が76HV、実施例1の試料が96HVであり、ECAE加工前の鑄造材と比較して10～20%の硬さの向上が見られた。8回のECAE加工をした試料では、4回のECAE加工をした試料とほとんど硬さに変化はなかった。

【0188】

（ECAE加工材の結晶組織）

ECAE加工を施した試料の組織観察をSEM、XRDによって行った。比較例1、2の加工材では粒界に存在していた晶出物が数 μ mオーダーに分断され、微細に均一分散しているのに対し、実施例1の加工材では晶出物は微細に分断されることなく、マトリックスと整合性を保ったまま剪断を受けているのが確認された。8回のECAE加工をした試料では、4回のECAE加工をした試料とほとんど組織に変化はなかった。

【0189】

（ECAE加工材の引張試験）

ECAE加工を施した試料を引張試験により評価した。引張試験は、押出し方向に対して平行に初期ひずみ速度 5×10^{-4} /秒の条件で行った。4回のECAE加工をした試料の引張特性については、比較例1、2の試料では200MPa以下の降伏応力と2~3%の伸びしか示さないのに対し、実施例1の試料では260MPaの降伏応力と15%の伸びを示した。これは、鑄造材の特性が0.2%耐力100MPa、伸び4%であるのを遥かに凌駕する特性であった。

【0190】

(ECAE加工材の熱処理)

4回のECAE加工を施した試料を225℃で等温保持し、保持時間と硬度変化の関係を調査した。実施例1の試料では、225℃の熱処理を施すことで硬さがさらに向上し、引張試験による降伏応力は300MPaまで向上できることがわかった。

【0191】

また、実施例1の鑄造材を375℃までECAEの加工温度を下げると(即ち実施例1の鑄造材を400℃ではなく375℃で4回のECAE加工を施すと)、実施例1のECAE加工材の降伏応力は300MPaと12%の伸びを示した。そして、このECAE加工を施した試料に225℃の熱処理を施すことにより、引張試験による降伏応力は320MPaまで向上できることが確認された。

【0192】

(実施例13の鑄造合金の押出し)

実施例13の鑄造合金は、長周期積層構造を持つ96原子%Mg-1原子%Zn-3原子%Yの3元系マグネシウム合金である。この鑄造合金を、温度が300℃、断面減少率が90%、押出し速度2.5mm/秒の条件で押出し加工した。この押出し後のマグネシウム合金は、室温において420MPaの引張降伏強度と2%の伸びを示した。

【0193】

(実施例13~34及び比較例11~13の鑄造合金の押出し後の特性)

表1及び表2に示す組成を有するMg-Zn-Y合金の鑄造材を作製し、その鑄造材に表1及び表2に示す押出し温度及び押出し比で押出し加工を行った。この押出し加工後の押出し材を、表1及び表2に示す試験温度で引張試験により0.2%耐力(降伏強度)、引張強さ、伸びを測定した。また、押出し材の硬さ(ビッカース硬度)についても測定した。これらの測定結果を表1及び表2に示している。

【0194】

【表 1】

Mg-Zn-Y合金

	組成 (原子%)			押出し温度 (°C)	押出し比	試験温度 (°C)	0.2%耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (%)	硬さ (HV)
	Mg	Zn	Y							
実施例 13	96	1	3	300	10	常温	418		1	
実施例 14	97.5	1	1.5	350	10	常温	367	380	1.3	
実施例 15	97	1	2	350	10	常温	375	420	4	97
実施例 16	97	1	2	400	10	常温	330	385	7	91
実施例 17	96.5	1	2.5	350	10	常温	335	380	0.7	
実施例 18	96	1	3	350	10	常温	335	408	8	
実施例 19	96.5	1.5	2	350	10	常温	389	399	0.7	
実施例 20	96.5	1.5	2	400	10	常温	360	434	5	
実施例 21	96	2	2	350	10	常温	389	423	5	
実施例 22	96	2	2	400	10	常温	326	361	4	
実施例 23	95.5	2.5	2	350	10	常温	385	415	3.7	
実施例 24	95.5	2.5	2	400	10	常温	345	369	6	
実施例 25	94	3	3	450	10	常温	430	487	7.5	
実施例 26	94	3	3	450	10	200	287	351	21.1	
実施例 27	93.5	3.5	3	350	10	常温	425	490	7.5	
実施例 28	94	2.5	3.5	450	10	常温	360	442	9	
実施例 29	93.5	3	3.5	450	10	常温	440	492	6	

【0195】

【表 2】

Mg-Zn-Y合金		組成 (原子%)		押出し温度 (°C)	押出し比	試験温度 (°C)	0.2%耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (%)
		Mg	Zn						
実施例 30		93.5	2.5	4	450	10	370	450	6
実施例 31		93.5	2.5	4	450	10	286	385	18.1
実施例 32		97	1	2	350	2.5	273	325	0.5
実施例 33		97.5	0.5	2	350	10	310	350	6
実施例 34		97.5	0.5	2	400	10	270	300	2
比較例 11		97	1	2	350	1	77	100	1.5
比較例 12		96	2	2	350	1	80	104	1.5
比較例 13		95	4	1	400	10	260	325	9.8

* 押出し比 1 は 1 GPa でのホットプレス材を示す

【0196】

表 1 及び表 2 は、Zn と Y の添加量が異なる種々の Mg-Zn-Y 合金鑄造材を、表に示す押出し温度と押出し比で、押出し速度 2.5 mm/秒で押出し加工を行った後の室温における引張試験及び硬さ試験の結果を示している。

尚、表 2 に示す押出し比 1 は、ホットプレスを意味しており、1 GPa の圧力を 60 秒間負荷したことを示しており、加工率は 0 である。

実施例 29 の組成を有するマグネシウム合金の鑄造材の結晶組織を図 11 に示す。

【0197】

(実施例 35 ~ 40 及び比較例 14 ~ 18 の鑄造合金の押出し後の特性)

表 3 に示す組成を有する 3 元系のマグネシウム合金の鑄造材を作製し、その鑄造材に表 3 に示す押出し温度及び押出し比で押出し加工を行った。この押出し加工後の押出し材を、表 3 に示す試験温度で引張試験により 0.2% 耐力 (降伏強度)、引張強さ、伸びを測定した。また、押出し材の硬さ (ピッカース硬度) についても測定した。これらの測定結

果を表3に示している。

【0198】

【表3】

Mg-Zn-X系合金

	組成 (原子%)	押出し温度 (°C)	押出し比	試験温度 (°C)	0.2%耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (%)	硬さ (Hv)
実施例 35	Mg-1Zn-2Dy	350	10	常温	350	385	7.5	93
実施例 36	Mg-1Zn-2Dy	400	10	常温	325	365	6.5	94
実施例 37	Mg-1Zn-2Y(H.T)	350	10	常温	355	410	6	94
実施例 38	Mg-1Zn-2Dy(H.T)	350	10	常温	350	385	4	96
実施例 39	Mg-1Zn-2Er(H.T)	350	10	常温	355	380	3	90
実施例 40	Mg-1Zn-2Ho(H.T)	350	10	常温	350	385	3	93
比較例 14	Mg-1Zn-2La	350	10	常温	—	210	0	—
比較例 15	Mg-1Zn-2La	400	10	常温	240	245	0.5	83
比較例 16	Mg-1Zn-2Yb	350	10	常温	—	300	0	84
比較例 17	Mg-1Zn-2Yb	400	10	常温	250	260	7	81
比較例 18	Mg-1Zn-2Sm(H.T)	350	10	常温	—	350	0	95

* (H.T) 500°C、10時間で鍛造材を熱処理した後で押出し加工したもの

【0199】

97原子%Mg-1原子%Zn-2原子%RE鍛造材を種々の押出し温度で、押出し比10、押出し速度2.5mm/秒で押出し加工を行った後の室温における引張試験及び硬さ試

験の結果を示している。表中に (H, T) と表わしている合金は、押出し加工前に 500℃で 10 時間の均質化熱処理を施したことを示している。

【0200】

(実施例 41, 42 の鑄造合金の押出し後の特性)

表 4 に示す組成を有する 4 元系のマグネシウム合金の鑄造材を作製し、その鑄造材に表 4 に示す押出し温度及び押出し比で押出し加工を行った。この押出し加工後の押出し材を、表 4 に示す試験温度で引張試験により 0.2% 耐力 (降伏強度)、引張強さ、伸びを測定した。これらの測定結果を表 4 に示している。

【0201】

【表 4】

Mg-Zn-Y-X 系合金

	組成 (原子%)	押出し温度 (°C)	押出し比	試験温度 (°C)	0.2% 耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (%)
実施例 41	Mg-2Zn-2Y-0.5Zr	350	10	常温	405	465	8.5
実施例 42	Mg-2Zn-2Y-0.5Zr	400	10	常温	425	471	8.5

【0202】

表4は、Mg-Zn-Y-X系合金の鑄造材を、種々の押出し温度で、押出し比10、押出し速度2.5mm/秒で押出し加工を行った後の室温における引張試験及び硬さ試験の結果を示している。

【0203】

(実施例43～58の鑄造合金の押出し後の特性)

表5に示す組成を有するMg-Zn-Y合金のインゴットを高周波溶解炉を用いてArガス雰囲気中で溶製し、そのインゴットを切削することによってチップ形状の鑄造材を作る。次いで、チップ材を銅製の缶に充填した後で150℃で加熱真空脱ガスを行って封止した。その後、缶に充填されたチップ材を缶ごと、表5に示す押出し温度及び押出し比で押出し加工を行った。この押出し加工後の押出し材を、表5に示す試験温度で引張試験により0.2%耐力(降伏強度)、引張強さ、伸びを測定した。また、押出し材の硬さ(ビッカース硬度)についても測定した。これらの測定結果を表5に示している。

【0204】

【表5】

Mg-Zn-Y合金チップ

	組成 (原子%)			押出し温度 (°C)	押出し比	試験温度 (°C)	0.2%耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (%)	硬さ (HV)
	Mg	Zn	Y							
実施例 43	97.5	1	1.5	350	10	常温	450	483	1	113
実施例 44	97.5	1	1.5	400	10	常温	390	420	6	108
実施例 45	97	1	2	350	10	常温	442	464	5	105
実施例 46	97	1	2	400	10	常温	400	406	10	112
実施例 47	96.5	1	2.5	350	10	常温	373	401	13	105
実施例 48	96.5	1	2.5	400	10	常温	371	394	14	105
実施例 49	96	1	3	350	10	常温	400	424	6.5	115
実施例 50	96	1	3	400	10	常温	375	417	8	113
実施例 51	96	1	3	350	5	常温	440	452	0.5	122
実施例 52	96	1	3	350	15	常温	362	408	4.5	113
実施例 53	97.5	0.5	2	350	10	常温	332	355	10	
実施例 54	97.5	0.5	2	400	10	常温	330	360	11	103
実施例 55	96.5	1.5	2	350	10	常温	490	500	3	
実施例 56	96.5	1.5	2	400	10	常温	445	455	7	112
実施例 57	96	2	2	350	10	常温	497	500	4	114
実施例 58	96	2	2	400	10	常温	433	450	9	103

【0205】

表5は、ZnとYの添加量が異なるMg-Zn-Y合金の鑄造材を切削することによって作製したチップ材を種々の押出し温度と押出し比で、押出し速度2.5mm/秒で押出し固化した試料の室温における引張試験及び硬さ試験の結果を示している。

【0206】

(鑄造材及び鑄造後に熱処理した材料の組織観察)

まず、Arガス雰囲気中で高周波溶解によって実施例64 (Mg_{96.5}-Zn₁-Gd_{2.5})の組成のインゴットを作製し、このインゴットからφ10×60mmの形状に切り出す。この切り出した鑄造材の組織観察をSEMによって行った。また、この鑄造材

を200℃、300℃、500℃それぞれの温度で熱処理した後に組織観察をSEM（走査型電子顕微鏡）によって行った。これらの結晶組織の写真を図12～図15に示す。図12は、熱処理を行っていない鑄造材の結晶組織を示す写真である。図13は、鑄造材を200℃の温度で熱処理した後に結晶組織を示す写真である。図14は、鑄造材を300℃の温度で熱処理した後に結晶組織を示す写真である。図15は、鑄造材を500℃の温度で熱処理した後に結晶組織を示す写真である。

【0207】

図12に示すように、熱処理前の鑄造材は長周期積層構造相が形成されていない。これに対し、図13～図15に示すように、熱処理することによって長周期積層構造相が形成されることが確認された。

【0208】

次に、Arガス雰囲気中で高周波溶解によって実施例69（Mg_{97.5}-Zn_{0.5}-Gd₂）、実施例62（Mg₉₇-Zn₁-Gd₂）、実施例63（Mg_{96.75}-Zn₁-Gd_{2.25}）、実施例64（Mg_{96.5}-Zn₁-Gd_{2.5}）の組成のインゴットを作製し、このインゴットからφ10×60mmの形状に切り出す。これらの切り出した鑄造材を773Kの温度で熱処理した。これらの組織観察をSEMによって行った。これらの結晶組織の写真を図16～図19に示す。

【0209】

図16（a）は、実施例69の熱処理前のマグネシウム合金の結晶組織を示す写真であり、図16（b）は実施例69の熱処理後のマグネシウム合金の結晶組織を示す写真である。図17（a）は、実施例62の熱処理前のマグネシウム合金の結晶組織を示す写真であり、図17（b）は実施例62の熱処理後のマグネシウム合金の結晶組織を示す写真である。図18（a）は、実施例63の熱処理前のマグネシウム合金の結晶組織を示す写真であり、図18（b）は実施例63の熱処理後のマグネシウム合金の結晶組織を示す写真である。図19（a）は、実施例64の熱処理前のマグネシウム合金の結晶組織を示す写真であり、図19（b）は実施例64の熱処理後のマグネシウム合金の結晶組織を示す写真である。

これらの図に示すように、長周期積層構造相が形成されていない鑄造材を熱処理することにより、長周期積層構造相を形成することが確認された。

【0210】

（鑄造材を熱処理した後の押出し材の組織観察）

鑄造材を500℃の温度で熱処理した後の前記実施例62、63、64、69の合金を350℃の温度、押出比10で押出し加工を施した。この押出し材の組織観察をSEMによって行った。これらの結晶組織の写真を図20～23に示す。図20は、実施例62の結晶組織のSEM写真である。図21は、実施例63の結晶組織のSEM写真である。図22は、実施例64の結晶組織のSEM写真である。図23は、実施例69の結晶組織のSEM写真である。

【0211】

図20～23に示すように、押出し加工後のマグネシウム合金における長周期積層構造相は一部が湾曲又は屈曲していることが確認された。また、hcp構造マグネシウム相の転位密度に比べて前記長周期積層構造相の転位密度が少なくとも1桁小さいことが確認された。

【0212】

また、図26に示すようにマグネシウム合金がMg₃Zn₃Gd₂化合物を有していることが確認された。

また、図27に示すように、マグネシウム合金中のhcp構造マグネシウム相が、塑性加工を施した従来のマグネシウム合金中のhcp構造マグネシウム相に比べて双晶が少ないか、又は無いことが確認された。従って、このようなマグネシウム合金の場合、変形時に双晶変形を起こし難いことが考えられる。

また、実施例のマグネシウム合金の結晶粒径が100nm以上100μm以下であるこ

とが確認された。結晶粒径が100nm未満と小さい場合は長周期積層構造の湾曲が生じない。

【0213】

(鑄造材を熱処理した後の押出し材の機械的特性)

Arガス雰囲気中で高周波溶解によって表6に示す実施例59～72それぞれの組成のインゴットを作製し、このインゴットから $\phi 10 \times 60$ mmの形状に切り出す。この切り出した鑄造材を773K(500℃)の温度で10時間熱処理し、これを623Kの温度、押出比10で押出し加工を行った。これらの押出し材を室温で引張試験を行い、降伏強度、最大強度及び伸びを測定した。これらの測定結果は表6に示している。

【0214】

【表6】

	合金組成 (at.%)	降伏強度 (MPa)	最大強度 (MPa)	伸び (%)
実施例59	Mg ₉₈ Zn ₁ Gd ₁	329	332	3.9
実施例60	Mg _{97.5} Zn ₁ Gd _{1.5}	301	334	10.6
実施例61	Mg _{98.25} Zn ₁ Gd _{1.75}	332	355	7.5
実施例62	Mg ₉₇ Zn ₁ Gd ₂	369	405	9.4
実施例63	Mg _{96.75} Zn ₁ Gd _{2.25}	329	379	7.3
実施例64	Mg _{96.5} Zn ₁ Gd _{2.5}	351	391	7.2
実施例65	Mg ₉₆ Zn ₁ Gd ₃	368	411	6.5
実施例66	Mg _{95.5} Zn ₁ Gd _{3.5}	375	406	6.4
実施例67	Mg ₉₅ Zn ₁ Gd ₄	382	397	3.9
実施例68	Mg _{94.5} Zn ₁ Gd _{4.5}	356	409	3.5
実施例69	Mg _{97.5} Zn _{0.5} Gd ₂	309	353	7.9
実施例70	Mg _{96.5} Zn _{1.5} Gd ₂	306	340	9.4
実施例71	Mg ₉₆ Zn ₂ Gd ₂	283	319	14
実施例72	Mg _{95.5} Zn _{2.5} Gd ₂	269	300	13.3

押出温度: 623 K

押出比: 10

引張試験温度: 室温

【0215】

また、実施例59、62、65、67、69及び71それぞれの押出し材を473Kの温度で引張試験を行い、降伏強度、最大強度及び伸びを測定した。これらの測定結果は表7に示している。

【0216】

【表 7】

	合金組成 (at. %)	降伏強度 (MPa)	最大強度 (MPa)	伸び (%)
実施例59	Mg ₉₈ Zn ₁ Gd ₁	243	258	13
実施例62	Mg ₉₇ Zn ₁ Gd ₂	297	337	12.7
実施例65	Mg ₉₆ Zn ₁ Gd ₃	323	370	9.4
実施例67	Mg ₉₅ Zn ₁ Gd ₄	324	357	17.2
実施例69	Mg _{97.5} Zn _{0.5} Gd ₂	278	320	4.4
実施例71	Mg ₉₆ Zn ₂ Gd ₂	241	286	8.2

押出温度: 623 K

押出比: 10

引張試験温度: 473 K

【0217】

また、Ar ガス雰囲気中で高周波溶解によって表 8 に示す比較例 19 の組成のインゴットを作製し、このインゴットから $\phi 10 \times 60$ mm の形状に切り出す。この切り出した鑄造材を室温で引張試験を行い、降伏強度、最大強度及び伸びを測定した。これらの測定結果は表 8 に示している。

【0218】

【表 8】

	合金組成 (at. %)	降伏強度 (MPa)	最大強度 (MPa)	伸び (%)
比較例19	Mg ₉₇ Zn ₁ Gd ₂	288	323	7.7

押出温度: 623 K

押出比: 10

引張試験温度: 室温

【0219】

比較例 19 と実施例 62 は同じ組成のマグネシウム合金であるが、鑄造後に熱処理を行わずに押出し加工を行った比較例 19 では、降伏強度が 288 MPa、最大強度が 323 MPa、伸びが 7.7 % であるのに対し、鑄造後に熱処理を行った後に押出し加工を行った実施例 62 では、降伏強度が 369 MPa、最大強度が 405 MPa、伸びが 9.4 % であった。この結果から、熱処理することによって降伏強度が 28 % 上昇し、最大強度が 25 % 上昇し、伸びが 22 % 上昇することが確認された。従って、熱処理によってマグネシウム合金に長周期積層構造相を形成し、押出し加工によって長周期積層構造相の一部を湾曲又は屈曲させることにより、高強度高靱性のマグネシウム合金を作製することができることを確認した。

【0220】

また、湾曲又は屈曲した長周期積層構造相にはランダム粒界が含まれている。このランダム粒界によってマグネシウム合金が高強度化され、高温での粒界すべりが抑制されると考えられる。従って、表 7 に示すように高温で高強度が得られる。

【0221】

また、hcp 構造マグネシウム相に高密度の転位を含むことによりマグネシウム合金が

高強度化され、長周期積層構造相の転位密度が低いことによりマグネシウム合金の延性の向上と高強度化が実現されることが考えられる。

【0222】

また、上記の結果は、マグネシウム合金に限らず、他の金属においても、長周期積層構造相を形成し、その金属を塑性加工することによって長周期積層構造相の少なくとも一部を湾曲又は屈曲させることにより、その金属を高強度高靱性化させることができることを示唆している。

【0223】

表6に示すように、実施例59～70のMg-Zn-Gd合金では、比較例19を超える降伏強度、例えば290MPa以上を有すると共に、伸びが3%以上であった。また、表7に示す実施例では、473Kの温度での降伏強度が200MPa以上を有していた。従って、実施例59～70は十分に実用に供するレベルにある機械的強度を備えているといえる。従って、以下の組成範囲であれば高強度高靱性マグネシウム合金を得ることができると考えられる。

【0224】

高強度高靱性マグネシウム合金は、Znをa原子%含有し、Gdをb原子%含有し、残部がMgから成り、aとbは下記式(1)～(3)を満たす。また、より好ましいマグネシウム合金は、下記式(1')～(3')を満たす。

- (1) $0.2 \leq a \leq 5.0$
- (2) $0.5 \leq b \leq 5.0$
- (3) $0.5a - 0.5 \leq b$
- (1') $0.2 \leq a \leq 3.0$
- (2') $0.5 \leq b \leq 5.0$
- (3') $2a - 3 \leq b$

【0225】

また、前記高強度高靱性マグネシウム合金にYb、Tb、Sm及びNdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有させても良く、cは下記式(4)及び(5)を満たすことが好ましい。

- (4) $0 \leq c \leq 3.0$
- (5) $0.5 \leq b + c \leq 6.0$

このような元素を含有させることにより、マグネシウム合金の結晶粒を微細化すること、金属間化合物の析出を促進させることができる。

【0226】

また、前記高強度高靱性マグネシウム合金にLa、Ce、Pr、Eu及びMmからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有させても良く、cは下記式(4)及び(5)を満たすことが好ましい。

- (4) $0 \leq c \leq 2.0$
- (5) $0.5 \leq b + c \leq 6.0$

このような元素を含有させることにより、マグネシウム合金の結晶粒を微細化すること、金属間化合物の析出を促進させることができる。

【0227】

また、前記高強度高靱性マグネシウム合金にYb、Tb、Sm及びNdからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有させ、La、Ce、Pr、Eu及びMmからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でd原子%含有させても良く、c及びdは下記式(4)～(6)を満たすことが好ましい。

- (4) $0 \leq c \leq 3.0$
- (5) $0 \leq d \leq 2.0$
- (6) $0.5 \leq b + c + d \leq 6.0$

このような元素を含有させることにより、マグネシウム合金の結晶粒を微細化すること、金属間化合物の析出を促進させることができる。

【0228】

また、前記高強度高靱性マグネシウム合金にAl、Th、Ca、Si、Mn、Zr、Ti、Hf、Nb、Ag、Sr、Sc、B及びCからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0原子%超2.5原子%以下含有させても良い。これにより、高強度高靱性を維持したまま、他の性質を改善することができる。例えば、耐食性や結晶粒微細化などに効果がある。

【0229】

(casting material を熱処理した後の押出し材の組織観察)

Mg_{96.5}-Zn₁-Gd_{2.5} casting material (実施例64) を500℃の温度で熱処理した後に、前記 casting material を350℃の温度、押出比10、押出速度2.5mm/秒で押出し加工を施した。この押出し材の組織観察をTEM (透過型電子顕微鏡) によって行った。この押出し材の結晶組織の写真を図27に示す。

【0230】

図27に示すように、押出し加工後のマグネシウム合金においては、任意の角度で長周期積層構造相の一部が連続的に湾曲及び屈曲している組織が観察された。

【0231】

(casting material を押出した後の組織観察)

Mg₉₆-Zn₂-Y₂ casting material (実施例21) を350℃の温度、押出比10、押出速度2.5mm/秒で押出し加工を施した。この押出し材の組織観察をSEM) によって行った。この押出し材の結晶組織の写真を図28に示す。

【0232】

図28に示すように、押出し加工後のマグネシウム合金においては、任意の角度で長周期積層構造相の一部が連続的に湾曲及び屈曲している組織が観察された。

【0233】

尚、本発明は上述した実施の形態及び実施例に限定されるものではなく、本発明の主旨を逸脱しない範囲内で種々変更して実施することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【0234】

【図1】 実施例1、比較例1及び比較例2それぞれの casting material の結晶組織を示す写真である。

【図2】 実施例2～4それぞれの casting material の結晶組織を示す写真である。

【図3】 実施例5～7それぞれの casting material の結晶組織を示す写真である。

【図4】 実施例8及び9それぞれの casting material の結晶組織を示す写真である。

【図5】 実施例10～12それぞれの casting material の結晶組織を示す写真である。

【図6】 比較例3～9それぞれの casting material の結晶組織を示す写真である。

【図7】 参考例の casting material の結晶組織を示す写真である。

【図8】 本発明の実施の形態1によるマグネシウム合金の組成範囲を示す図である。

【図9】 本発明の実施の形態7によるマグネシウム合金の組成範囲を示す図である。

【図10】 実施例13の casting material の結晶組織を示す写真である。

【図11】 実施例29の casting material の結晶組織を示す写真である。

【図12】 熱処理を行っていない casting material の結晶組織を示す写真である。

【図13】 casting material を200℃の温度で熱処理した後に結晶組織を示す写真である。

【図14】 casting material を300℃の温度で熱処理した後に結晶組織を示す写真である。

【図15】 casting material を500℃の温度で熱処理した後に結晶組織を示す写真である。

【図16】 (a) は、実施例69の熱処理前のマグネシウム合金の結晶組織を示す写真であり、(b) は、実施例69の熱処理後のマグネシウム合金の結晶組織を示す写真である。

【図17】 (a) は、実施例62の熱処理前のマグネシウム合金の結晶組織を示す写真であり、(b) は、実施例62の熱処理後のマグネシウム合金の結晶組織を示す写真である。

【図18】 (a) は、実施例63の熱処理前のマグネシウム合金の結晶組織を示す写真であり、(b) は、実施例63の熱処理後のマグネシウム合金の結晶組織を示す写真である。

【図19】 (a) は、実施例64の熱処理前のマグネシウム合金の結晶組織を示す写真であり、(b) は、実施例64の熱処理後のマグネシウム合金の結晶組織を示す写真である。

【図20】 実施例62の結晶組織のSEM写真である。

【図21】 実施例63の結晶組織のSEM写真である。

【図22】 実施例64の結晶組織のSEM写真である。

【図23】 実施例69の結晶組織のSEM写真である。

【図24】 本発明の実施の形態13によるマグネシウム合金の組成範囲を示す図である。

【図25】 本発明の実施の形態14によるマグネシウム合金の組成範囲を示す図である。

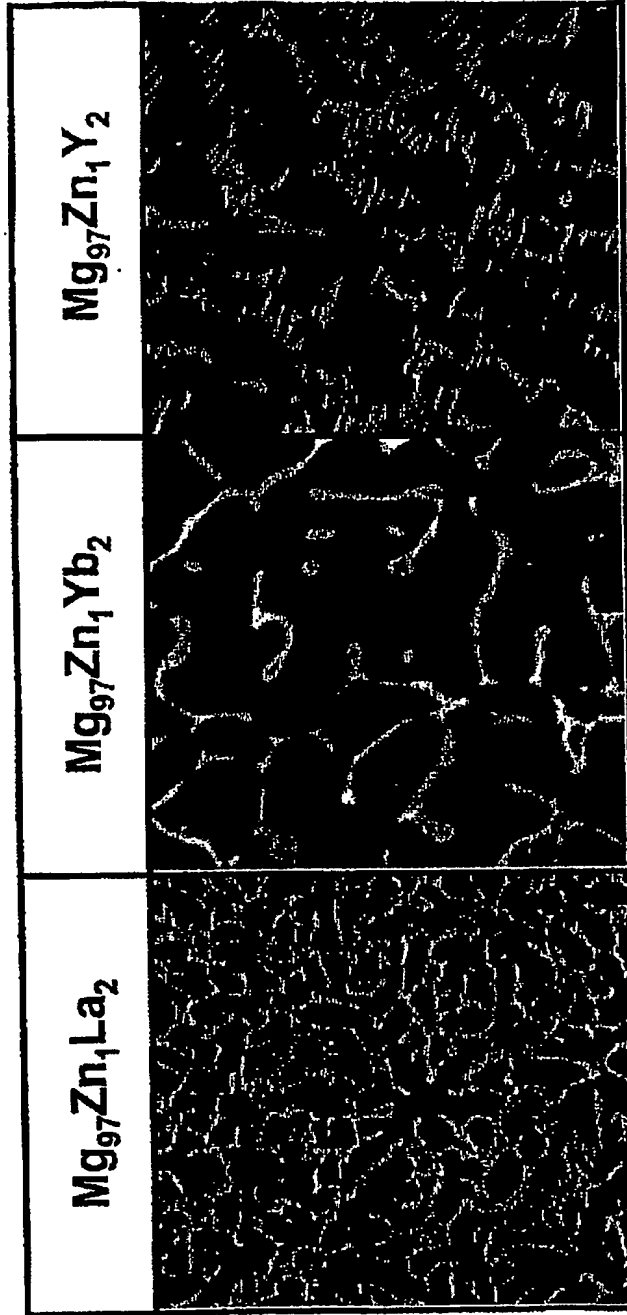
【図26】 Mg-Zn-Gd系鋳造押出し材のX線回折パターンを示す図である。

【図27】 $Mg_{96.5}-Zn_1-Gd_{2.5}$ 鋳造材（実施例64）の熱処理後の押出し材の結晶組織を示す写真である。

【図28】 $Mg_{96}-Zn_2-Y_2$ 鋳造材（実施例21）の押出し材の結晶組織を示す写真である。

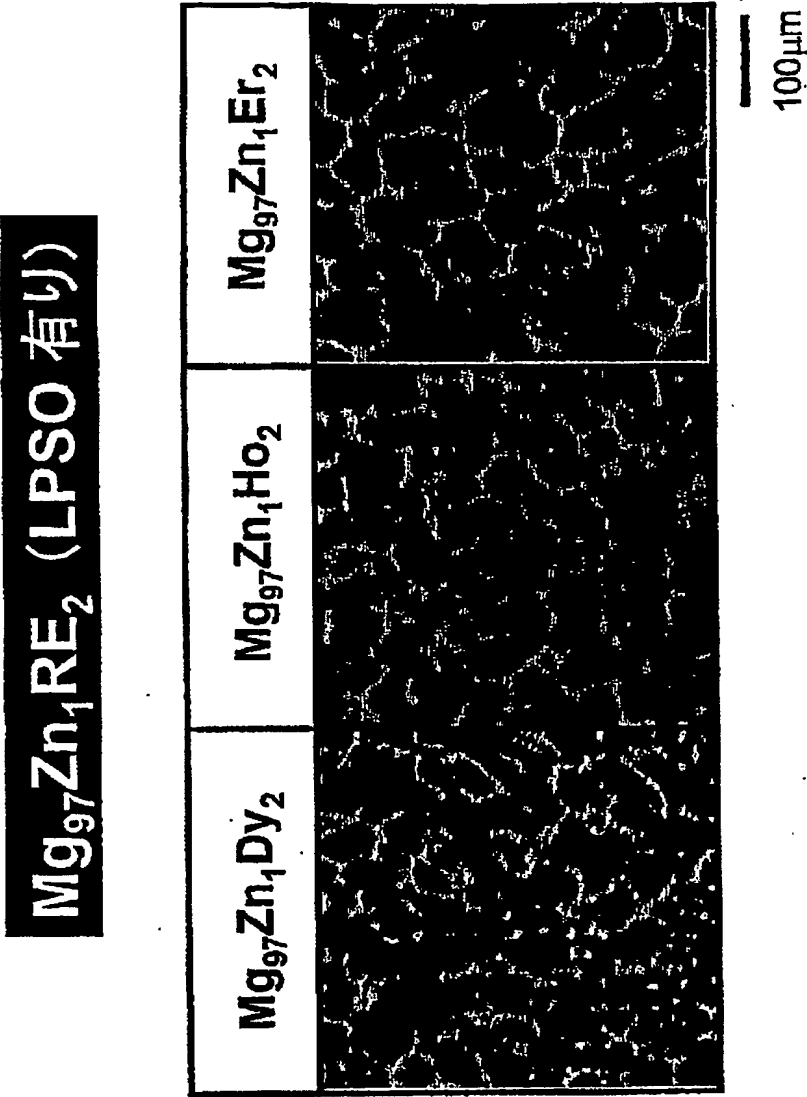
【書類名】 図面
【図 1】

$\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{RE}_2$ (La, Yb, Y)

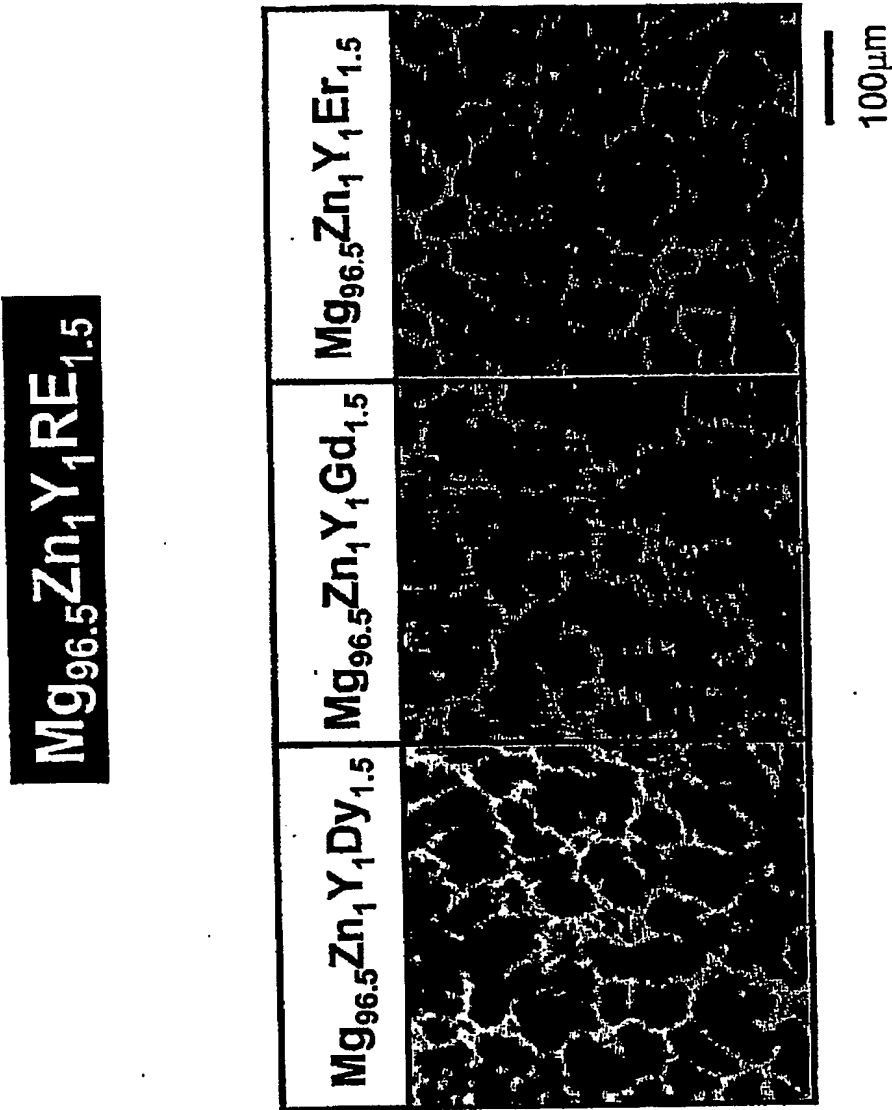


50μm

【図 2】

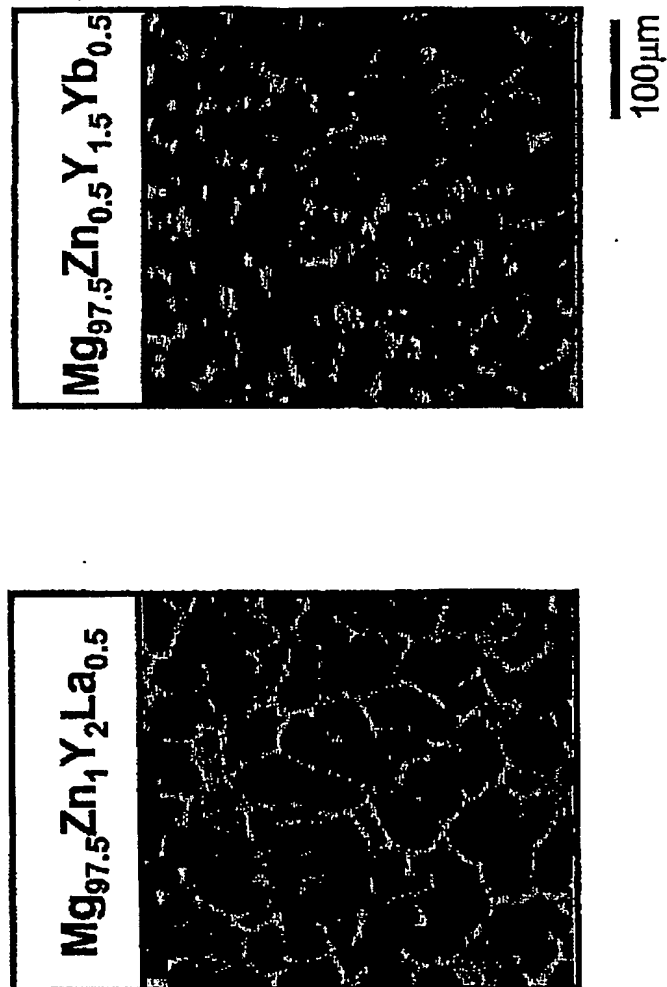


【図 3】



【図 4】

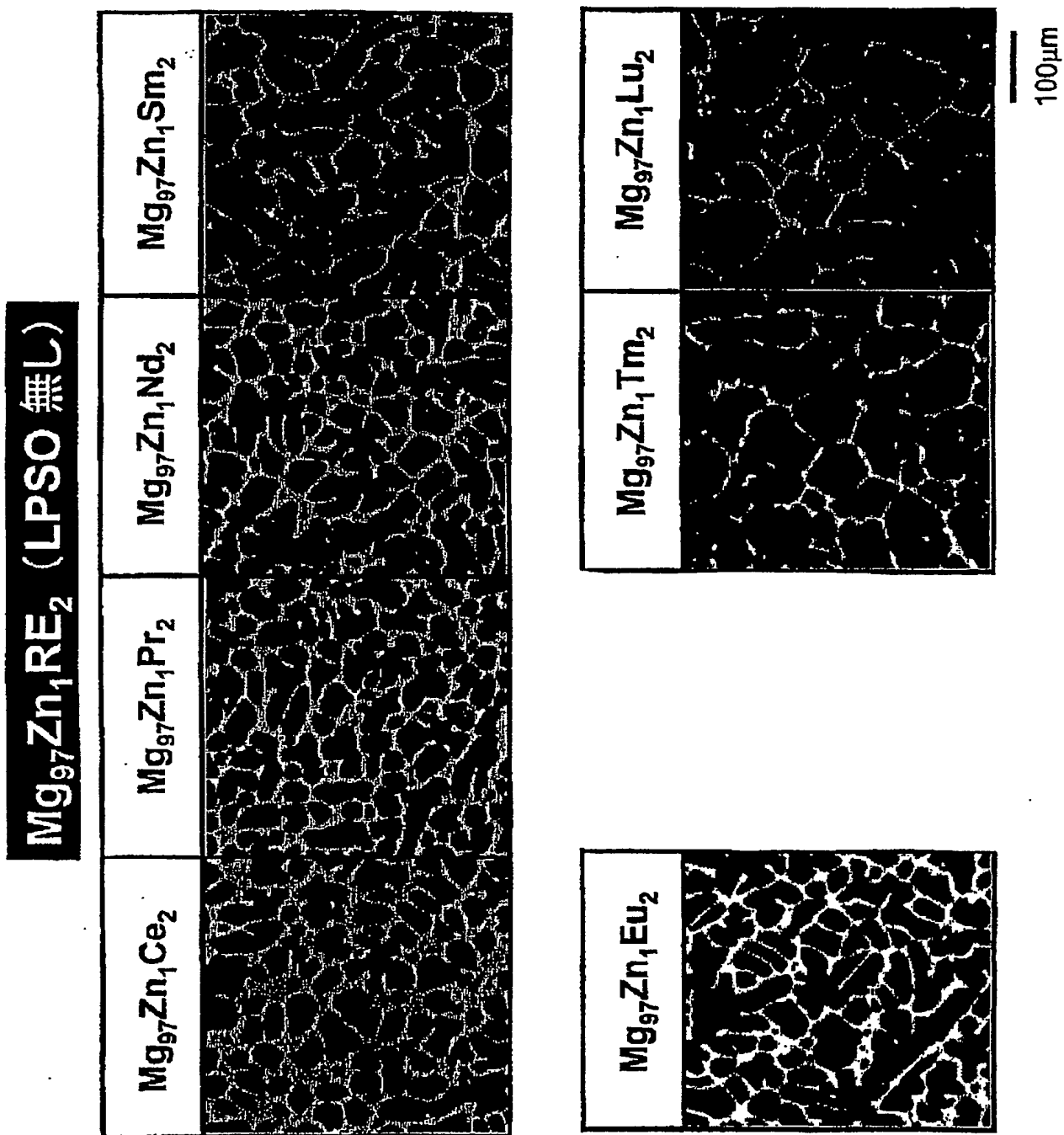
Mg-Zn-Y-RE(La, Yb)



【図 5】

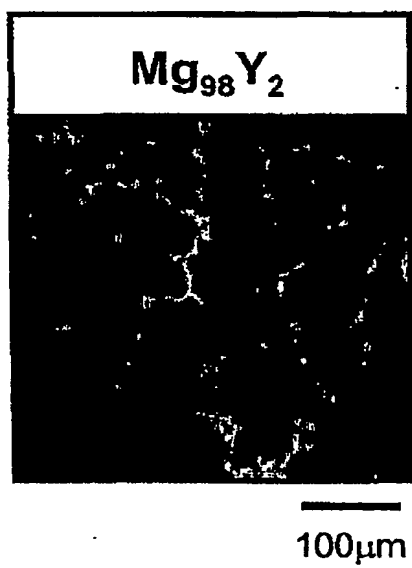


【図 6】

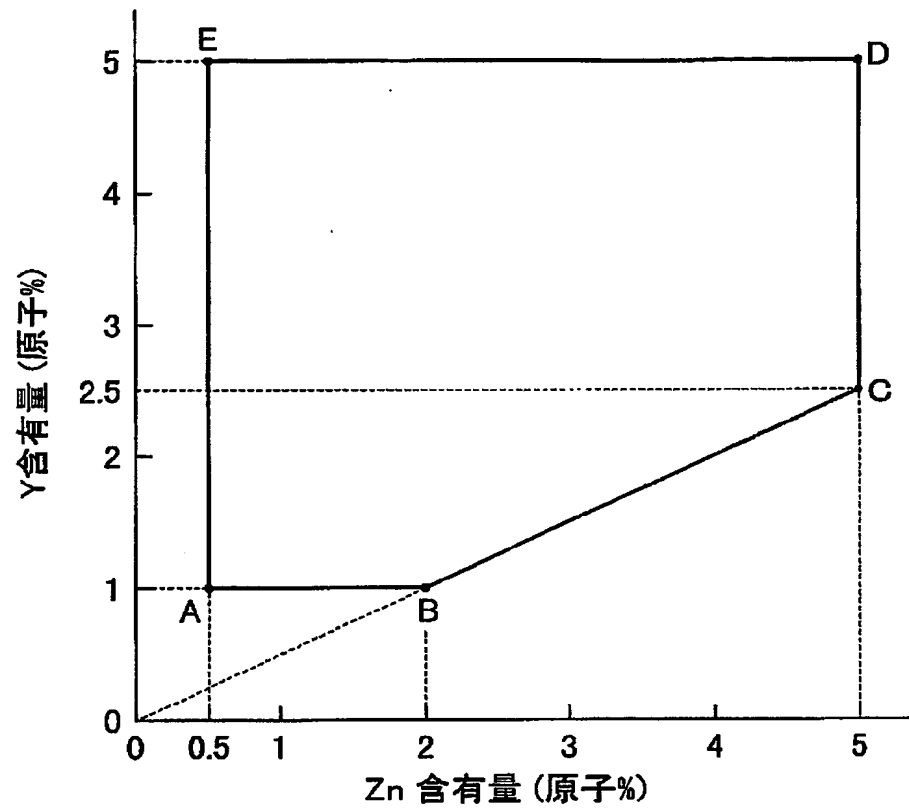


【図 7】

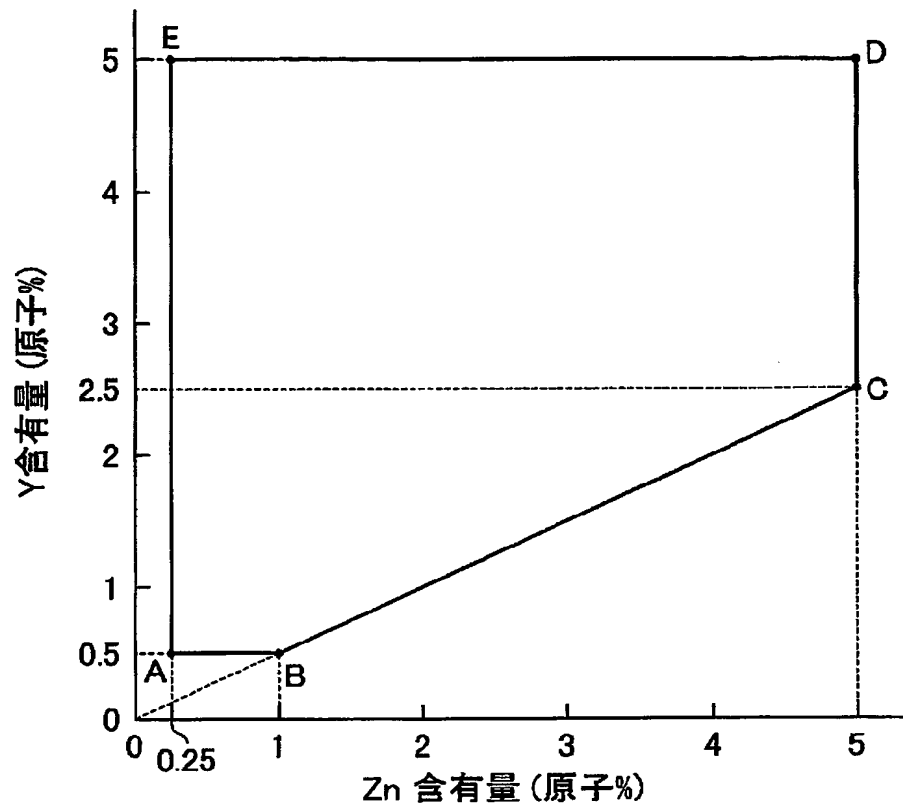
参考
(Mg-Y 2元系)



【図 8】

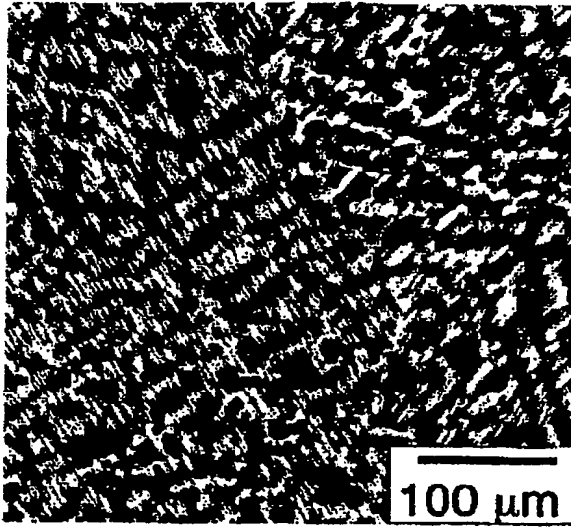


【図 9】



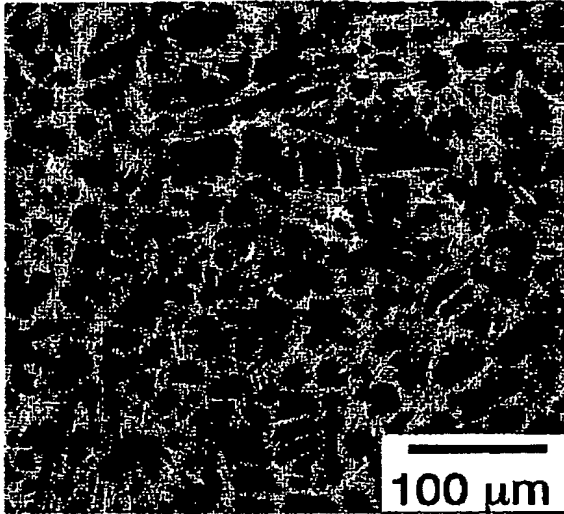
【図 10】

Mg₉₆Zn₁Y₃ as-cast



【図 11】

Mg_{93.5}Zn₃Y_{3.5} as-cast

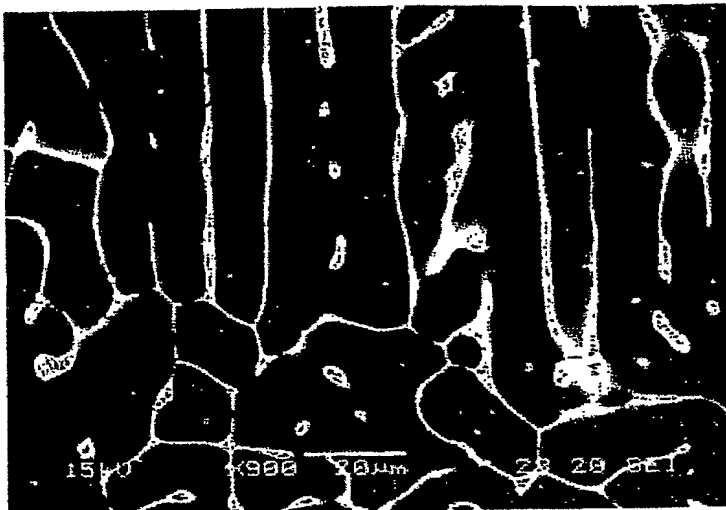


【図 12】

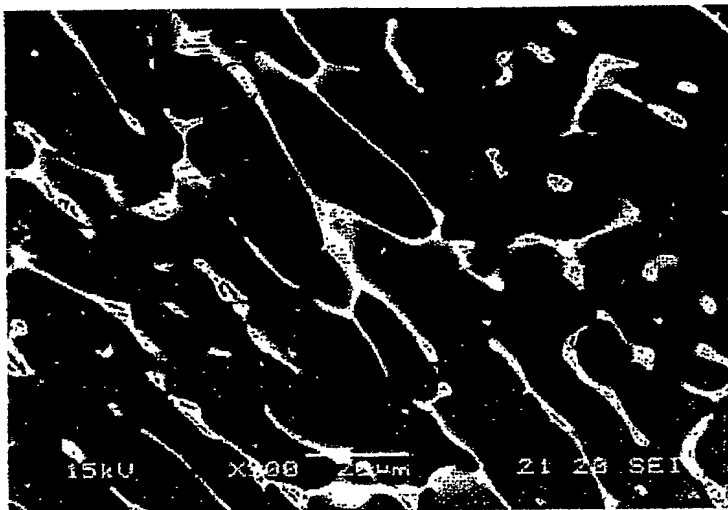
○Mg96.5Zn1Gd2.5



【図13】



【図14】

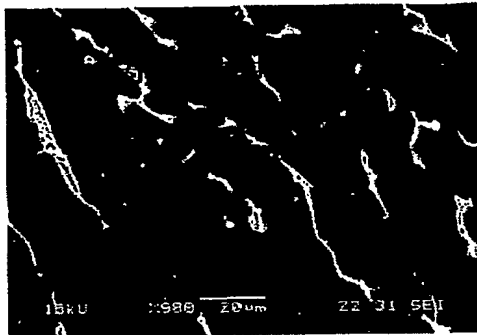


【図15】



【図 16】

○Mg97.5Zn0.5Gd2



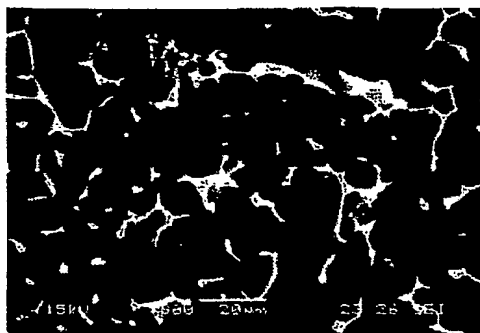
(a)



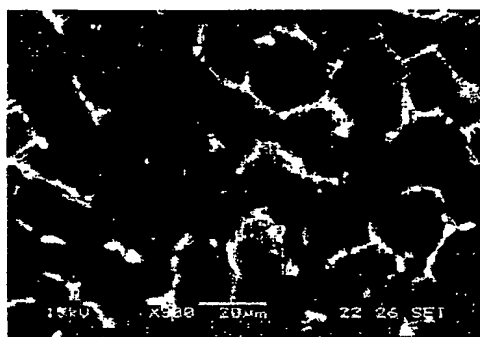
(b)

【図 17】

OMg97Zn1Gd2



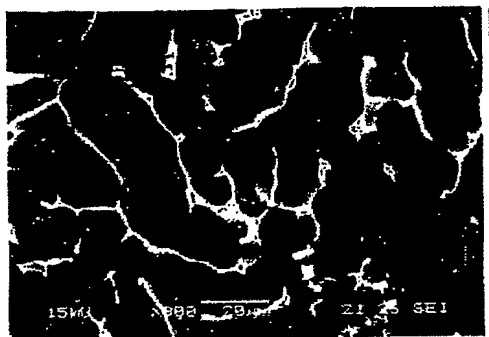
(a)



(b)

【図 18】

○Mg96.75Zn1Gd2.25



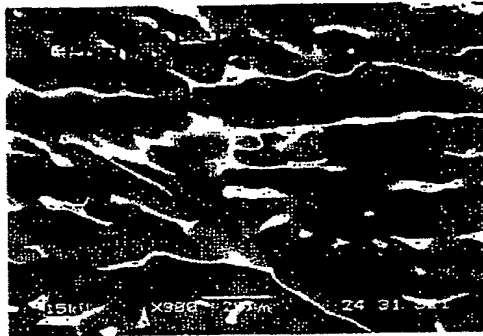
(a)



(b)

【図 19】

○Mg96.5Zn1Gd2.5



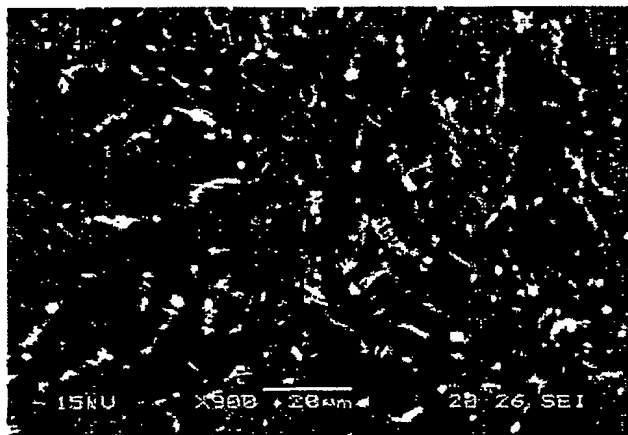
(a)



(b)

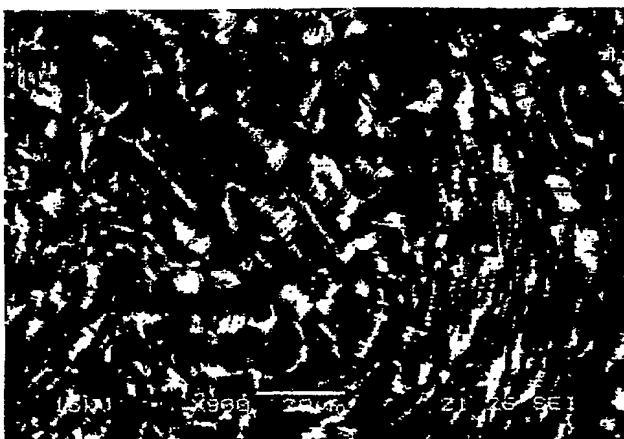
【図 20】

○Mg97Zn1Gd2



【図 2 1】

○Mg96.75Zn1Gd2.25



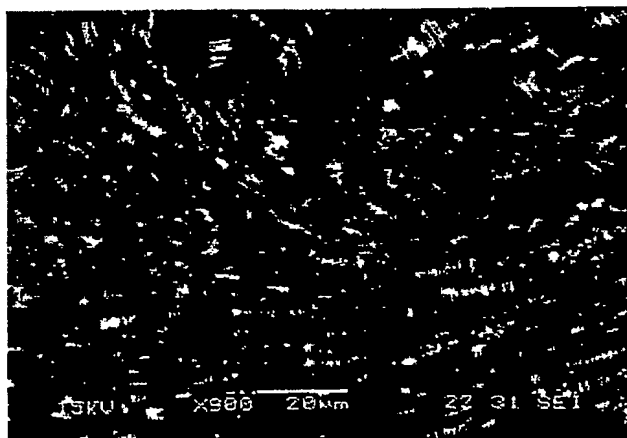
【図 2 2】

○Mg96.5Zn1Gd2.5

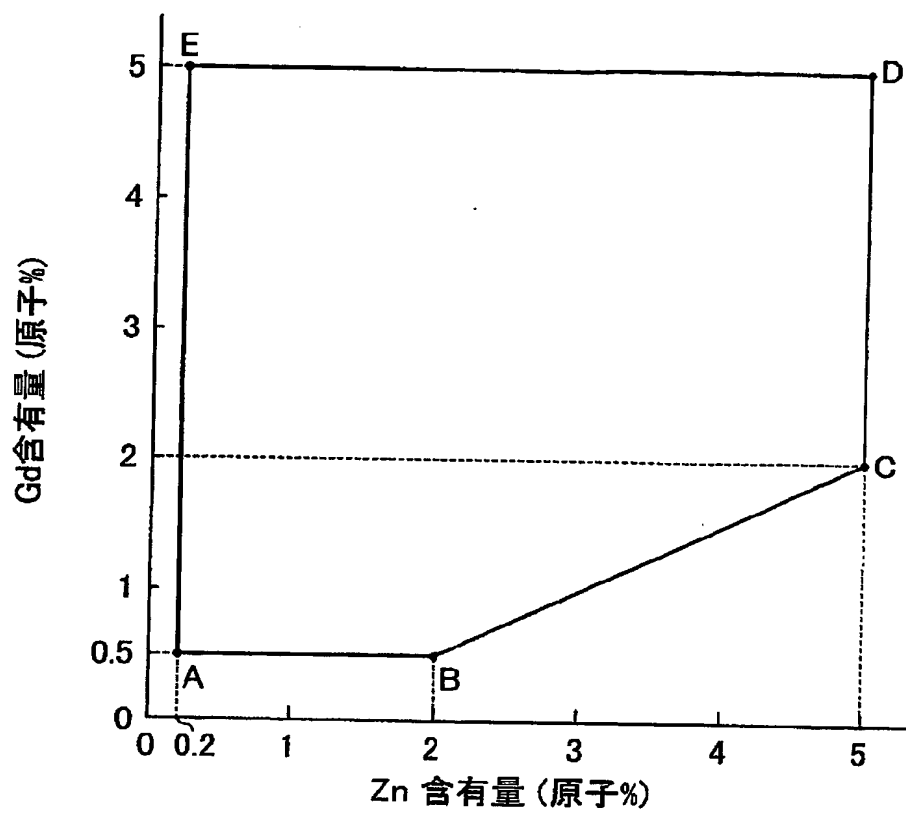


【図 2 3】

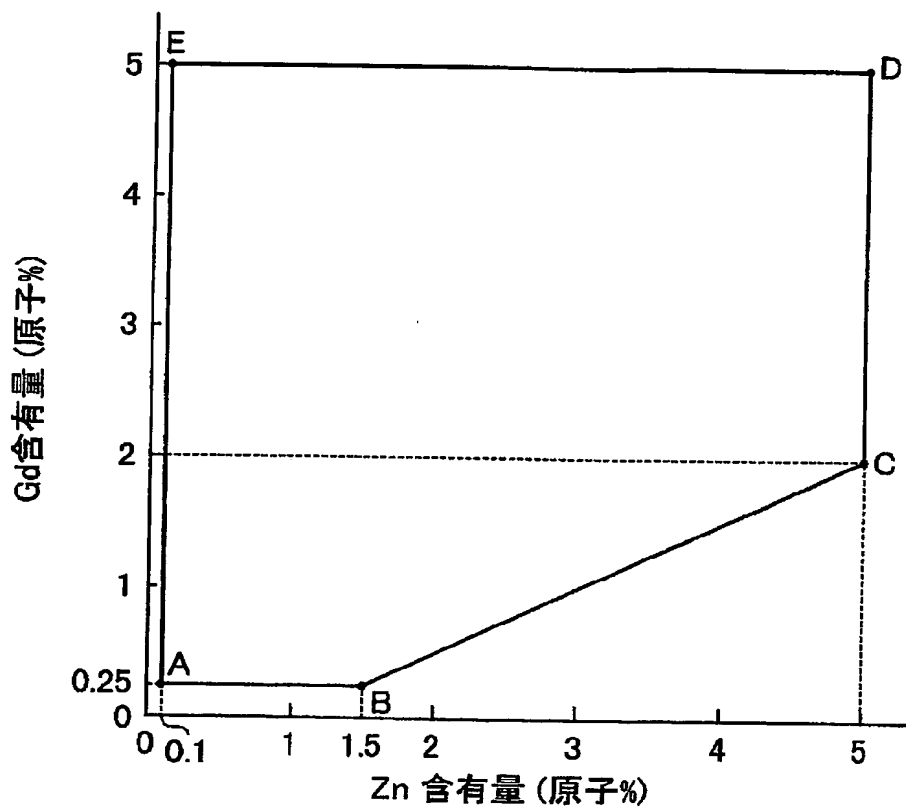
○Mg97.5Zn0.5Gd2



【図 24】

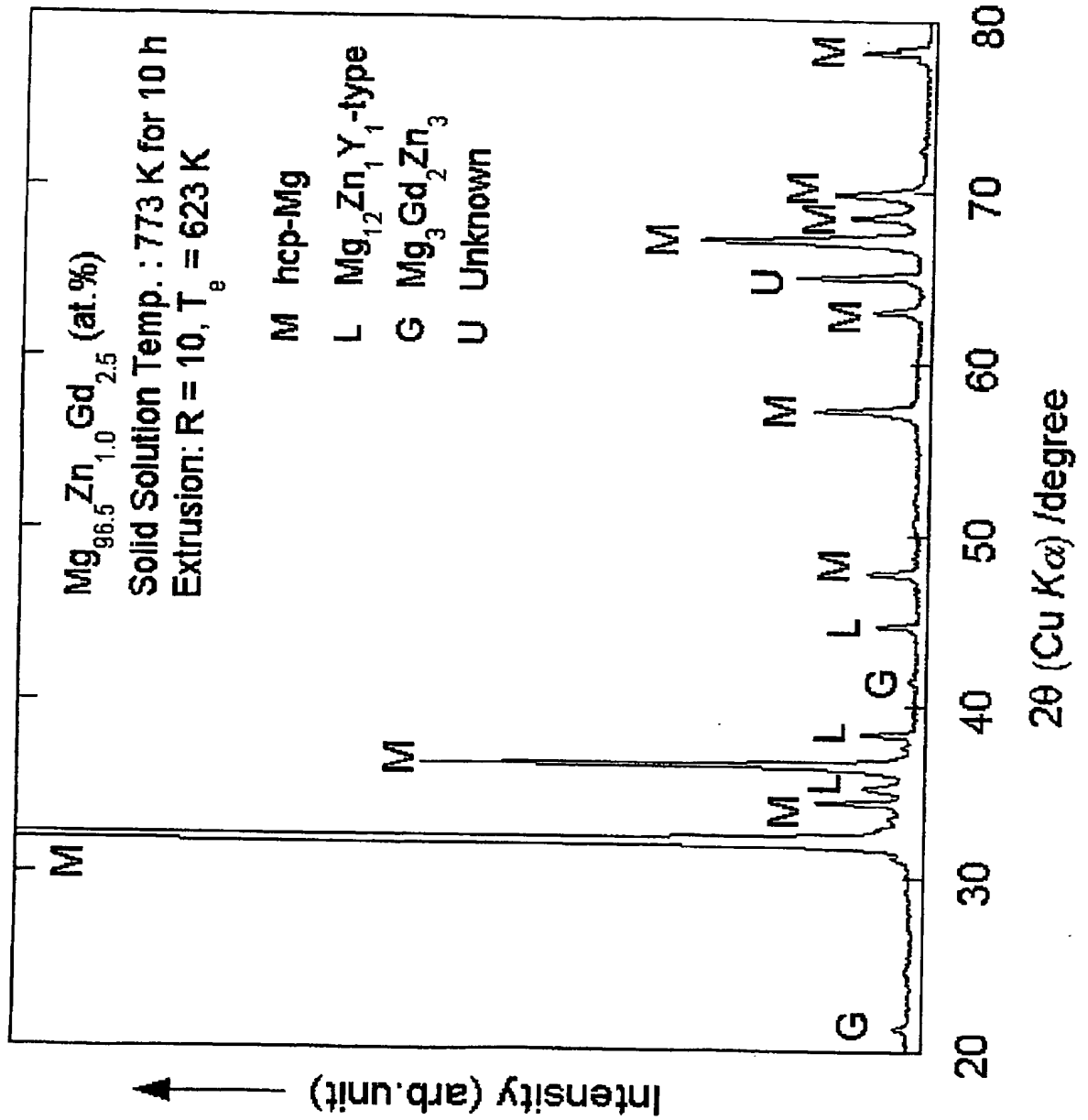


【図 25】

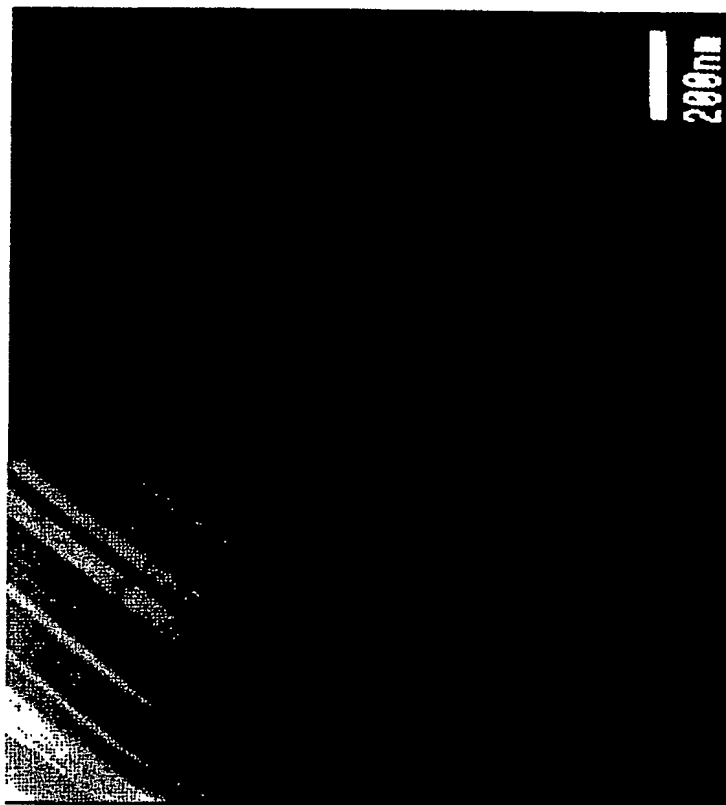


【図 26】

Mg-Zn-Gd系鋳造押出材のX線回折パターン

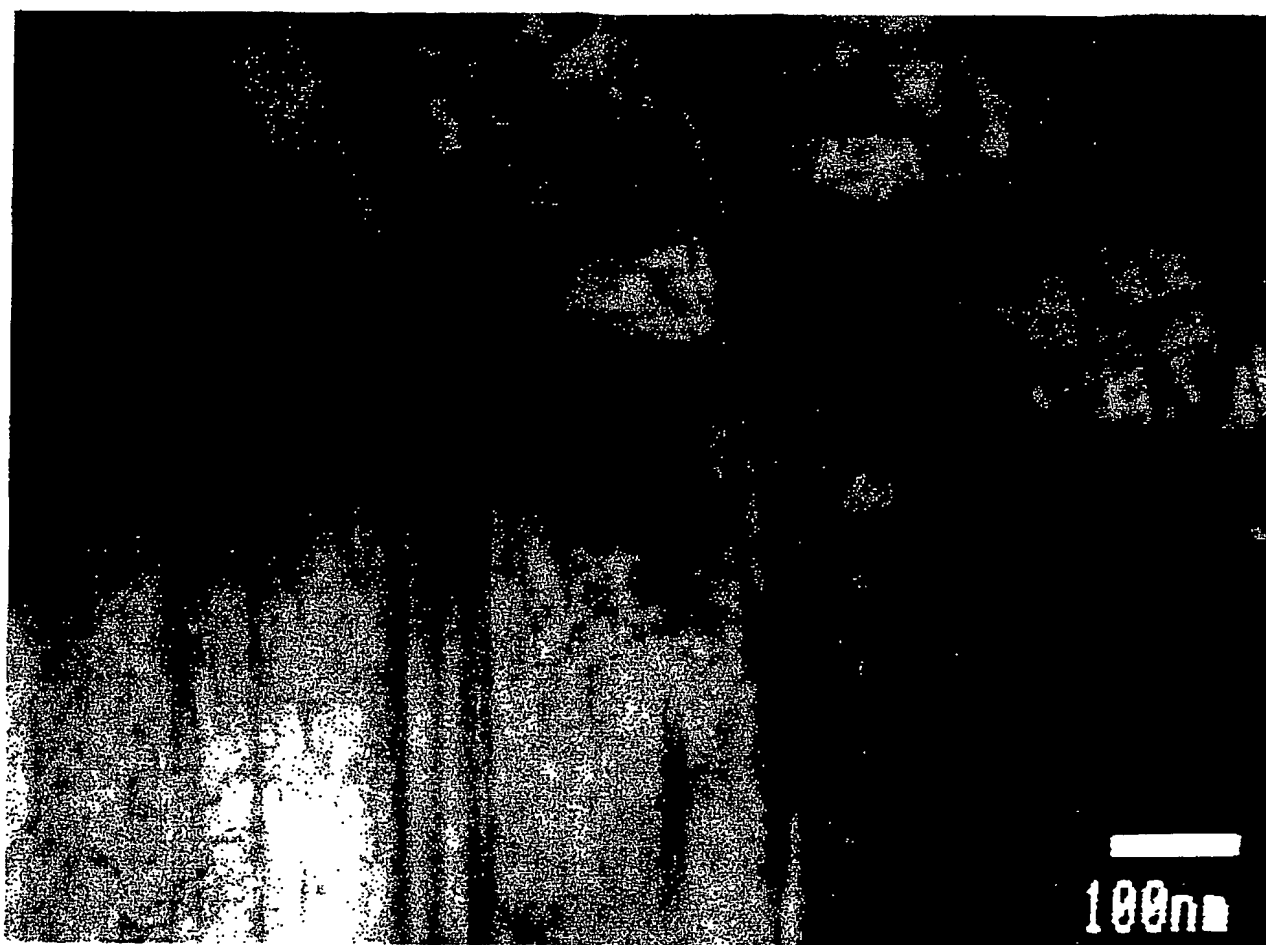


【図 27】



Mg-Zn-Gd系合金鑄造押出材中に観察される湾曲長周期積層構造

【図 28】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 マグネシウム合金の拡大した用途に対して強度及び靱性ともに実用に供するレベルにある高強度高靱性金属及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明に係る高強度高靱性金属は、h c p 構造マグネシウム相及び長周期積層構造相を有する結晶組織を備えたマグネシウム合金からなり、前記長周期積層構造相の少なくとも一部が湾曲又は屈曲している。前記マグネシウム合金は、Z n を a 原子%含有し、G d を b 原子%含有し、残部がM g から成り、a と b は下記式 (1) ~ (3) を満たす。

$$(1) \quad 0.2 \leq a \leq 5.0$$

$$(2) \quad 0.5 \leq b \leq 5.0$$

$$(3) \quad 0.5a - 0.5 \leq b$$

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2004-287912
受付番号	50401671361
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成16年12月10日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成16年 9月30日

特願 2004-287912

出願人履歴情報

識別番号

[502396281]

1. 変更年月日

2002年10月31日

[変更理由]

新規登録

住所

熊本県熊本市新南部2丁目7番A-302

氏名

河村 能人

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017616

International filing date: 26 November 2004 (26.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-287912
Filing date: 30 September 2004 (30.09.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 27 January 2005 (27.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.